



Facultad de Ciencias
Departamento de Química Orgánica

Síntesis y propiedades ópticas de complejos de Pt, Au, Ir y Cu

TESIS DOCTORAL

Rebeca Muñoz Rodríguez

Madrid, noviembre de 2012



Facultad de Ciencias
Departamento de Química Orgánica

Memoria presentada por

Rebeca Muñoz Rodríguez

para optar al grado de

DOCTORA EN QUÍMICA

DIRECTORES DE LA PRESENTE TESIS DOCTORAL

Dr. Diego J. Cárdenas Morales

Dra. M. Elena Buñuel Magdalena

Madrid, noviembre de 2012

A mis padres

Este trabajo de investigación se ha realizado en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad Autónoma de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Diego J. Cárdenas y la Profesora M. Elena Buñuel. Además, se ha contado con la colaboración del Dr. J. A. Gareth Williams de la Universidad de Durham.

El trabajo reflejado en esta memoria se ha realizado gracias a una ayuda para inicio de estudios en programas de posgrado de la Universidad Autónoma de Madrid, a una beca predoctoral FPU del Ministerio de Ciencia e Innovación (AP2007-03016) y a una beca para la realización de una estancia breve en el extranjero del Ministerio de Ciencia e Innovación (B.O.E. de 5 de julio de 2010). Así como, a dos contratos como Personal Científico financiados por los proyectos “Nuevo mecanismo de transferencia formal de electrones por intercambio de átomos de H mediado por agua” (CTQ2006-26281-E/BQU) y “Desarrollo de Métodos Catalíticos Altamente Eficientes” (AVANCAT S2009/PPQ-1634). Además de los proyectos anteriormente citados, se ha contado con la financiación de los siguientes proyectos: “Nuevas reacciones de organoboranos catalizadas por metales de transición mediante ciclación y activación de enlaces C-H alifáticos” (CTQ2007-60494/BQU), “Desarrollo de dispositivos electroluminiscentes de bajo coste basados en complejos de Cu (I)” (CCG07-UAM/PPQ-1695) y “Aplicaciones sintéticas de complejos de metales de transición con ligandos carbeno *N*-heterocíclicos. Reacciones de formación de enlaces C-C, C-B y activación de alcanos” (CTQ2010-15927/BQU).

Índice de contenidos

PRÓLOGO	13
ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	17
CAPÍTULO I: Complejos multimetálicos luminiscentes de Pt(II), Au(III) e Ir(III)	23
INTRODUCCIÓN	25
1. Luminiscencia	27
2. Dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs)	33
3. Complejos de metales de transición en OLEDs	39
4. Dispositivos orgánicos emisores de luz blanca (WOLEDs)	45
ANTECEDENTES	49
1. Complejos octaédricos d^6	51
1.1. Complejos de Ru(II) con ligandos polipiridínicos	51
1.2. Complejos de Ir(III) con ligandos polipiridínicos	55
1.3. Complejos ciclometalados de Ir(III)	57
1.4. Complejos de Ir(III) con ligandos tridentados	61
1.4.1. Coordinación $[\text{IrN}_5\text{X}]^{2+}$	62
1.4.2. Coordinación $[\text{IrN}_4\text{X}_2]^+$	64
1.4.3. Coordinación $[\text{IrN}_3\text{X}_3]$	65
1.5. Complejos de Rh(III) con ligandos piridínicos	67
1.5.1. Complejos de Rh(III) con ligandos polipiridínicos	68
1.5.2. Complejos ciclometalados de Rh(III)	
2. Complejos plano-cuadrados d^8	71
2.1. Complejos de Pt(II) con ligandos polipiridínicos	71
2.1.1. Complejos neutros de Pt(II) con ligandos tridentados	73
2.1.2. Complejos ciclometalados de Pt(II)	76
2.1.2.1. $\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{Z}$	77
2.1.2.2. $\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Z}$	80
2.1.2.3. $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{Z}]^-$	83
2.1.3. Estudios computacionales de complejos ciclometalados de Pt(II)	86

2.1.4. Complejos de Pt(II) que contienen anillos quelatos de seis miembros	88
2.2. Complejos de Au(III) con ligandos polipiridínicos y porfirínicos	91
2.3. Complejos ciclometalados de Au(III)	94
2.3.1. Complejos con ligandos bidentados C ^N	94
2.3.2. Complejos con ligandos tridentados N ^N C y C ^N C	98
2.3.3. Estudios computacionales de complejos ciclometalados de Au(III)	102
2.4. Interacciones axiales en complejos plano-cuadrados	103
OBJETIVOS	107
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	113
1. Complejos dinucleares de Pt(II) con ligandos tridentados ciclometalados anclados sobre derivados rígidos de naftaleno y antraceno	113
1.1. Síntesis	116
1.2. Propiedades fotofísicas	121
1.2.1. Compuestos derivados de antraceno	123
1.2.2. Compuestos derivados de naftaleno	125
2. Complejos mono y dinucleares de Pt(II) y Au(III) con ligandos tridentados ciclometalados anclados sobre derivados rígidos de 4,5-dietinilxanteno	128
2.1. Síntesis	129
2.2. Propiedades fotofísicas	134
2.2.1. Complejos mononuclear y homodinuclear de Pt(II)	135
2.2.2. Complejos mononuclear y homodinuclear de Au(III)	136
2.2.3. Complejo heterodinuclear de Pt(II) y Au(III)	138
3. Complejo trimetálico de Au(III), Pt(II) e Ir(III) con ligandos ciclometalados y ligandos alquinilo como conectores	141
3.1. Síntesis	142
3.1.1. Síntesis de los complejos mononucleares de Pt(II), Au(III) e Ir(III)	153
3.1.2. Síntesis de los complejos heterodinucleares de Pt(II), Au(III) e Ir(III)	153
3.1.3. Síntesis del complejo trimetálico de Pt(II), Au(III) e Ir(III)	160
3.2. Propiedades fotofísicas	161
3.2.1. Complejos mononucleares de Pt(II), Au(III) e Ir(III)	161
3.2.2. Complejos dinucleares de Au(III)	165
3.2.3. Complejos heterodinucleares de Pt(II), Au(III) e Ir(III)	172

3.2.4. Complejo trimetálico de Pt(II), Au(III) e Ir(III)	180
CONCLUSIONES	185
 CAPÍTULO II: Complejos luminiscentes de Cu(I)	191
INTRODUCCIÓN	193
1. OLEDs y LECs basados en complejos de Cu(I)	195
2. Complejos homolépticos con ligandos fenantrolina $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$	197
3. Complejos heterolépticos con ligandos diimina/difosfina $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$	203
OBJETIVOS	209
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	213
CONCLUSIONES	225
 PARTE EXPERIMENTAL	229
Índice de contenidos	231
 ANEXO: Espectros adicionales	315
Índice de contenidos	317

PRÓLOGO

El trabajo realizado a lo largo de esta tesis doctoral se recoge en dos capítulos. El primer capítulo se ha titulado “Complejos multimetálicos luminiscentes de Pt(II), Au(III) e Ir(III)” e incluye una *Introducción* sobre los principios de la luminiscencia y los OLEDs como aplicación de los complejos de metales de transición luminiscentes. La sección de *Antecedentes* contiene una revisión general de las propiedades luminiscentes de complejos piridínicos de Ru(II), Ir(III), Rh(III), Pt(II) y Au(III). Los *Resultados y Discusión* se dividen en tres apartados principales. En el primero, se describen la síntesis y las propiedades ópticas de compuestos bimetálicos ciclometalados de Pt(II) anclados sobre unidades de antraceno y naftaleno. En el segundo, se exponen la síntesis y las propiedades ópticas de complejos ciclometalados con ligandos tridentados homo- y heterodinucleares de Pt(II) y Au(III) unidos mediante un puente 4,5-dietinilxanteno. Por último, en el tercer apartado se detalla la puesta a punto y las propiedades ópticas de un complejo trimetálico rígido de Pt(II), Au(III) e Ir(III).

El segundo capítulo se ha titulado “Complejos luminiscentes de Cu(I)” e incluye una *Introducción* que contiene una revisión general de las propiedades ópticas de los complejos homolépticos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$ y heterolépticos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ y su aplicación en la fabricación de OLED's y LEC's. En la sección de *Resultados y Discusión* de este segundo capítulo se estudian las propiedades ópticas de una serie de complejos de Cu(I) con diferentes ligandos de tipo fenantrolina y fosfina. Por un lado, se ha estudiado el efecto del ángulo de quelación de las diferentes fosfinas, y por otro, el efecto de los sustituyentes de las diferentes fenantrolinas.

El estudio de las propiedades ópticas de todos los complejos recogidos en esta tesis doctoral se realizó en el laboratorio del Dr. J. A. Gareth Williams de la Universidad de Durham (Reino Unido). Las medidas en estado sólido se realizaron bajo la supervisión del Dr. Lars-Olof Palsson en el Departamento de Química de la Universidad de Durham

El trabajo de investigación recogido en el primer apartado de la sección *Resultados y Discusión del Capítulo I* permitió la obtención del Diploma de Estudios Avanzados y fue realizado con la colaboración de Ruth López Durán. En el trabajo recopilado en el tercer apartado de la sección *Resultados y Discusión del Capítulo I* se contó con la colaboración de Noelia Fuentes Romero y en la sección de *Resultados y Discusión del Capítulo II* con la de Ruth López Durán.

Hasta el momento de redactar esta memoria, el trabajo realizado a lo largo de los años de realización de esta tesis doctoral ha dado lugar a la siguiente publicación:

“Divergent luminescence behaviour from differential interactions in dinuclear Pt, Au, and mixed Pt-Au complexes built on a xanthene scaffold”

Rebeca Muñoz-Rodríguez, Elena Buñuel, J. A. Gareth Williams, Diego J. Cárdenas, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5980-5982.

Asimismo, hay dos manuscritos en preparación correspondiente al trabajo desarrollado en el primer y tercer apartado de la sección *Resultados y Discusión del Capítulo I*.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

acac	acetilacetato
AcO	acetato
Ar	arilo
BINAP	2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo
bpy	2,2'-bipiridina
Bu	butilo
cd	candela
CIE	Comisión Internacional de la Iluminación
CV	voltametría cíclica
d	doblete
dba	dibencilidenacetona
dbq	2,9- <i>n</i> -butil-1,10-fenantrolina
DEPT	ampliación sin distorsión por transferencia de polarización
DFT	teoría del funcional de la densidad
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
dmp	2,9-dimetil-1,10-fenantrolina
DMSO	dimetilsulfóxido
dppb	1,4-bis(difenilfosfino)butano
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano
dppf	1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno
dppm	bis(difenilfosfino)metano
dppp	1,3-bis(difenilfosfino)propano
dppy	2,6-difenilpiridina
dpyb	1,3-di(2-piridil)benceno
EBL	capa bloqueante de electrones
EI	impacto electrónico
EIL	capa de inyección de electrones
EL	electroluminiscencia
EML	capa emisiva
EQE	eficiencia cuántica externa
equiv.	equivalente
ESI	ionización por electroespray

Et	etilo
ETL	capa transportadora de electrones
FAB	bombardeo con átomos rápidos
h	hora
HBL	capa bloqueante de huecos
HIL	capa de inyección de huecos
HOMO	orbital molecular ocupado de mayor energía
HRMS	espectrometría de masas de alta resolución
HTL	capa transportadora de huecos
IC	conversión interna
IL	intraligando
IR	infrarrojo
ISC	cruzamiento intersistema
ISC'	cruzamiento intersistema inverso
ITO	óxido de indio y estaño
<i>J</i>	constante de acoplamiento (RMN)
LC	centrado en el ligando
LED	dispositivo emisor de luz
LLCT	transferencia de carga ligando-ligando
lm	lumen
LMCT	transferencia de carga ligando-metal
LUMO	orbital molecular desocupado de menor energía
M	molar
<i>m</i>	meta
m	multiplete
MALDI	ionización por desorción láser asistida por matriz
MC	centrado en el metal
Me	metilo
min	minutos
MS	espectrometría de masas
MLCT	transferencia de carga metal-ligando
Np	naftaleno

OLED	dispositivo orgánico emisor de luz
OVPD	deposición orgánica en fase vapor
<i>p</i>	para
P.f.	punto de fusión
Ph	fenilo
Phbpy	6-fenil-2,2'-bipiridina
phen	fenantrolina
pic	picolinato
PL	fotoluminiscencia
PLED	dispositivo polimérico emisor de luz
POP	bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter
PPV	poli(<i>p</i> -fenilenvinileno)
ppy	2-fenilpiridinato
ppyH	2-fenilpiridina
py	piridina
RMN	resonancia magnética nuclear
s	singlete
S	estado singlete
SOC	acoplamiento espín-órbita
SWV	voltametría de onda cuadrada
t	triplete
T	estado triplete
t.a.	temperatura ambiente
THF	tetrahidrofurano
TIPS	triisopropilsililo
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletano-1,2-diamina
TMS	trimetilsililo
tpy	2,2':6',2''-terpiridina
UV	ultravioleta
VR	relajación vibracional
WOLED	dispositivo orgánico emisor de luz blanca

CAPÍTULO I:
Complejos multimetálicos luminiscentes
de Pt(II), Au(III) e Ir(III)

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El interés creciente que han despertado los complejos luminiscentes de metales de transición se debe, en gran medida, a la singularidad de sus propiedades ópticas. Estos complejos se han convertido en materiales de utilidad potencial en dispositivos cuyo funcionamiento consiste en la emisión de luz provocada por un estímulo previo, tales como diodos emisores de luz (OLED),^{1,2,3,4} quimiosensores,^{5,6} dispositivos basados en óptica no lineal^{7,8} y dispositivos para el registro de bioimágenes^{9,10} o para la realización de ensayos biológicos.^{11,12}

1. Luminiscencia

La luminiscencia es el fenómeno que consiste en la emisión de luz por la materia, excluyendo cualquier radiación debida a su temperatura, como respuesta a una excitación previa. La energía absorbida durante dicho estímulo promueve las transiciones electrónicas a estados energéticos superiores, denominados estados excitados; cuando el electrón cae de un estado excitado a un estado energético inferior se produce un fotón. Esta energía de excitación se puede aportar como radiación electromagnética, generalmente de energía superior a la que se emite, tal como la luz ultravioleta, o de otras fuentes tales como electrones de alta energía o energías térmica, mecánica o química. Por ejemplo, la electroluminiscencia (EL), fundamento de la tecnología LED, consiste en la emisión de luz inducida mediante la

¹ Yersin, H.; Finkenzeller, W. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH,

² Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048-5051.

³ Kalinowski, J. *Organic light-emitting diodes: principles, characteristics, and processes*, CRC Press, New York, **2005**, vol. 91.

⁴ Williams, J. A. G.; Develay, S.; Rochester, D.; Murphy, L. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2596-2611.

⁵ Siu, P. K. M.; Lai, S.-W.; Lu, W.; Zhu, N.; Che, C.-M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2749-2752.

⁶ Tang, W.; Lu, X.; Wong, K.; Yam, V. J. *Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2714-2720.

⁷ Guerchais, V.; Ordroneau, L.; Le Bozec, H. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2533-2545.

⁸ Aubert, V.; Ordroneau, L.; Escadeillas, M.; Williams, J. A. G.; Boucekkine, A.; Coulaud, E.; Dragonetti, C.; Righetto, S.; Roberto, D.; Ugo, R.; Valore, A.; Singh, A.; Zyss, J.; Ledoux-Rak, I.; Le Bozec, H.; Guerchais, V. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5027-5038.

⁹ Botchway, S. W.; Charnley, M.; Haycock, J. W.; Parker, A. W.; Rochester, D. L.; Weinstein, J. A.; Williams, J. A. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 16071-16076.

¹⁰ Koo, C.-K.; Wong, K.-L.; Man, C.; W.-Y.; Lam, Y.-W.; So, K.-Y.; Tam, H.-L.; Tsao, S.-W.; Cheah, K.-W.; Lau, K.-C.; Yang, Y.-Y.; Chen, J.-C.; Lam, M. H.-W. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 872-878.

¹¹ Ma, D.-L.; Shum, T. Y.-T.; Zhang, F.; Che, C.-M.; Yang, M. *Chem. Commun.* **2005**, 4675-4677.

¹² Eryazici, I.; Moorefield, C. N.; Newkome, G. R. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1834-1895.

aplicación de una corriente eléctrica, mientras que la fotoluminiscencia (PL) se induce mediante radiación electromagnética visible o ultravioleta.

El principio de Franck-Condon establece que es más probable que una transición electrónica ocurra entre estados que no presentan diferencias notables en las posiciones de los núcleos de la molécula ni de su entorno (*Figura 1*). La transición involucrada se denomina transición vertical.¹³ En términos de mecánica cuántica, para que tenga lugar esta transición se requiere que los estados iniciales y finales presenten una disposición nuclear similar y que el solapamiento de sus funciones de onda sea positivo. De esta forma, la intensidad de la transición vibrónica resulta proporcional al cuadrado de la integral de solapamiento de las funciones de onda vibracionales de los estados implicados en dicha transición.¹⁴

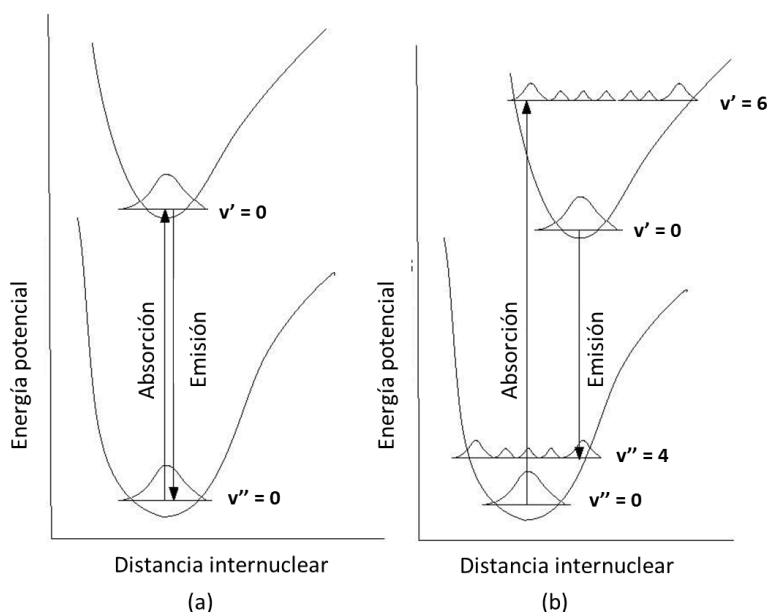


Figura 1. Representación esquemática de las transiciones electrónicas desde el estado vibracional de menor energía para: (a) un pequeño cambio de la geometría entre el estado fundamental y el estado excitado, y (b) una variación importante de la geometría entre el estado fundamental y el estado excitado.

Así, la molécula se excita del estado fundamental al estado excitado de menor energía, desde donde se relaja de nuevo al estado fundamental a través de procesos

¹³ Naught, A.; Wilkinson, A. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Science, **1997**.

¹⁴ Turro, N. *Modern Molecular Photochemistry*, Univ. Science Books, **1991**.

radiativos o no radiativos. En el estado fundamental la gran mayoría de las moléculas existen como estados singlete, donde el espín total, S , es igual a 0, debido a que todos los electrones están apareados. Después de la excitación el espín total puede ser 0 (espines anti-paralelos) o 1 (espines paralelos), esto da lugar a un estado singlete (S) o un estado triplete (T) respectivamente. Por ello, el estado fundamental se denota S_0 y los estados vibracionales superiores S_1, S_2, \dots, S_n y T_1, T_2, \dots, T_n .

El diagrama de Jablonski muestra los tipos de transiciones que se producen después de la excitación (*Figura 2*). La desactivación de los estados emisores puede producirse a través de procesos no radiativos, debido a la relajación vibracional, o mediante la emisión de luz en forma de fluorescencia o fosforescencia. La fluorescencia es un proceso mecano-cuántico de espín permitido, es decir, un proceso entre estados con la misma multiplicidad ($\Delta S = 0$, por lo tanto $S \leftarrow S$ o $T \leftarrow T$), mientras que la fosforescencia es un proceso de espín formalmente prohibido, que implica una transición entre estados con diferente multiplicidad (por ejemplo, $S \leftarrow T$). Por consiguiente, la fluorescencia se produce de forma más rápida y se caracteriza por una vida media más corta, del orden de 10^{-9} - 10^{-7} s, en comparación con la fosforescencia (10^{-3} - 10^2 s). Debido a la pérdida de energía por procesos simultáneos de desactivación no radiativa, la energía del fotón emitido es menor que la energía absorbida, lo que se traduce en que el espectro de la luz emitida se desplaza hacia el rojo, este fenómeno se conoce como desplazamiento de Stokes.¹⁵ La magnitud de este desplazamiento depende del grado de reorganización de la estructura nuclear cuando se produce la transición entre el estado fundamental y el excitado.

¹⁵ Lakowicz, J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, **2006**.

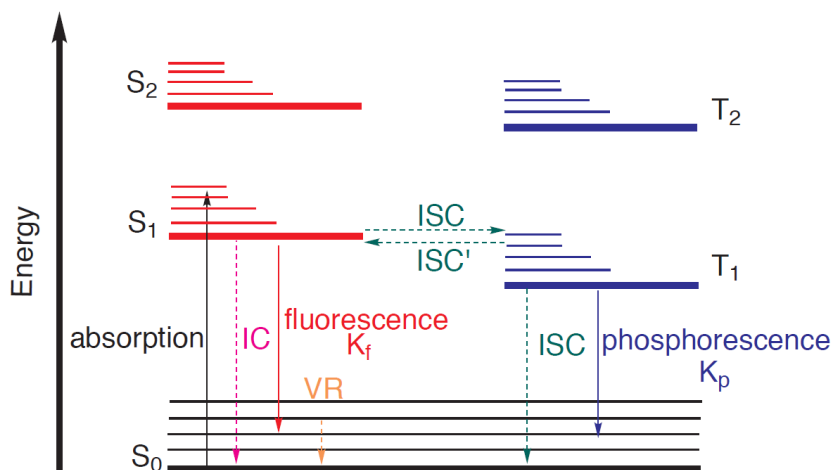


Figura 2. Diagrama de Jablonski; las líneas sólidas y las líneas discontinuas representan transiciones radiativas y no radiativas, respectivamente.

Los estados triplete poseen una energía menor que los equivalentes estados singlete, debido al efecto mecano cuántico de correlación de espín, lo que explica que den lugar a una emisión de fosforescencia de menor energía que la correspondiente emisión desde el estado singlete. La emisión de fluorescencia casi siempre se origina desde los niveles vibracionales más bajos del primer estado excitado, S_1 , una observación conocida como la regla de Kasha y que se fundamenta en la premisa de que en los estados vibracionales más elevados los procesos no radiativos ocurren más fácilmente que los procesos radiativos.¹⁶ Los procesos no radiativos se clasifican en: conversión interna (IC), cruzamiento intersistema (ISC), cruzamiento intersistema inverso (ISC') y relajación vibracional (VR). Así, cuando se excita una molécula se pueblan los niveles vibracionales más elevados de S_n , donde puede ocurrir la rápida IC a estados singlete de menor energía, una transición permitida entre estados con la misma multiplicidad y que podría considerarse la análoga no radiativa de la fluorescencia. A su vez, la energía se pierde mediante rápidos procesos de VR desde los niveles vibracionales más elevados a los más bajos de los estados singlete. Por otro lado, la fosforescencia requiere una IC al estado fundamental S_0^v (donde v indica un estado vibracional excitado) relativamente ineficiente respecto al ISC , mientras que la fluorescencia se observa en sistemas donde el proceso de ISC es lento, por lo que la población del estado triplete no se produce fácilmente.

¹⁶ Kasha, M. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14-19.

En los compuestos organometálicos, incluso si una transición está formalmente prohibida por espín, hay varios casos en los que se puede observar fosforescencia. Por un lado, el acoplamiento vibrónico permite transiciones vibrónicas y, por otro, el acoplamiento espín-órbita (SOC), más elevado en el caso de metales de transición, facilita la emisión de fosforescencia. Los llamados “átomos pesados” aumentan el efecto del acoplamiento espín-órbita debido a su mayor carga nuclear (la magnitud del acoplamiento es aproximadamente dependiente de Z^4 , donde Z = carga nuclear).¹⁷ Como consecuencia del aumento de las interacciones entre el momento angular de espín y el momento angular orbital, S ya no es estrictamente un número cuántico válido, por lo que la regla de selección donde $\Delta S = 0$ no resulta aplicable.¹⁸ Por lo tanto, cualquier proceso que implique un cambio en la multiplicidad se vuelve más favorable debido a que se incrementan los coeficientes de velocidad de todas las transiciones en las que participan ambos estados, singlete y triplete, facilitando la fosforescencia.

La fabricación de OLEDs requiere el empleo de compuestos en los que se produzca la emisión de luz desde el estado triplete. Alcanzar este objetivo no es sencillo en el caso particular de complejos orgánicos de metales de transición, debido a la variedad de estados excitados y posibles transiciones electrónicas que pueden tener lugar en este tipo de compuestos. Dado que los estados excitados se generan cuando la energía de la radiación electromagnética incidente se corresponde exactamente con la diferencia de energía entre dos orbitales, y esto es lo que determina la naturaleza de la energía emitida, merece la pena detenerse en presentar brevemente las transiciones electrónicas que pueden ocurrir en los complejos de metales de transición:

- *Centradas en el ligando (LC)/Intraligando (IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ o $n \rightarrow \pi^*$* : Transferencia de un electrón desde un orbital π o un orbital no enlazante n centrado en el ligando a un orbital antienlazante π^* .
- *Centradas en el metal (MC) $d \rightarrow d$* : Transferencia de un electrón entre orbitales d no degenerados, que surgen del desdoblamiento de los orbitales d del metal al coordinarse con el ligando.

¹⁷ Richards, W.; Scott, P. *Energy Levels in Atoms and Molecules*, Oxford University Press, **1994**.

¹⁸ Wayne, R. *Principles and Applications of Photochemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1988**.

- *Transferencia de carga metal-ligando (MLCT) $d \rightarrow \pi^*$* : Transferencia de un electrón desde un orbital d centrado en el metal a un orbital antienlazante π^* centrado en el ligando.
- *Transferencia de carga ligando-metal (LMCT) $\pi \rightarrow d$* : Transferencia de un electrón desde un orbital π centrado en el ligando a un orbital d vacío centrado en el metal.
- *Transferencia de carga ligando-ligando (LLCT) $\pi \rightarrow \pi^*$* : Transferencia de un electrón desde un orbital π centrado en un ligando a un orbital antienlazante π^* centrado en otro ligando diferente.

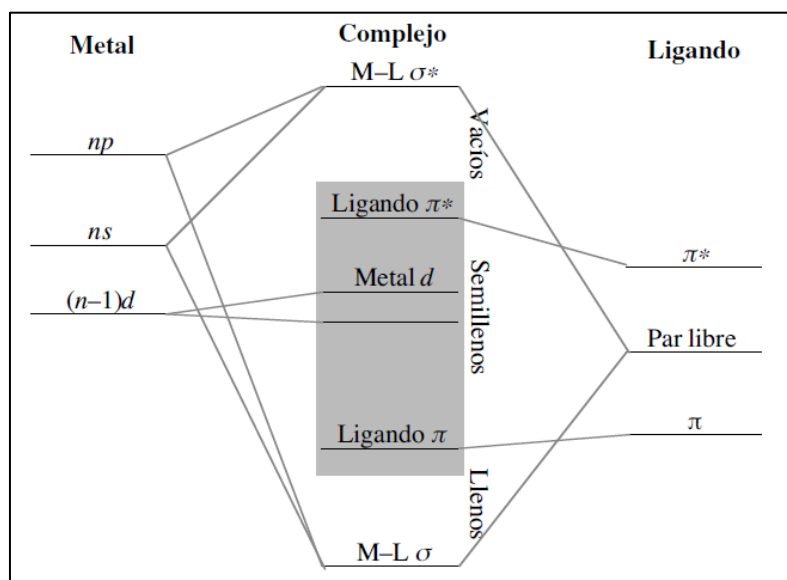


Figura 3. Diagrama de orbitales moleculares típico de un complejo de metal de transición. Se recuadra la zona en la que la diferencia de energía entre orbitales llenos y vacíos se encuentra dentro del espectro UV-Visible.

2. Dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs)

Una de las principales aplicaciones de los complejos luminiscentes son los dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs), también conocidos como diodos orgánicos emisores de luz, que funcionan según el principio de electroluminiscencia. Este fenómeno se observó por primera vez en el año 1907 en el carburo de silicio (SiC) y posteriormente, en el 1936, en el sulfuro de zinc (ZnS).¹⁹ No fue hasta 1955 cuando Bernanose observó fluorescencia en un compuesto orgánico, en concreto en cristales de antraceno.²⁰ Bevacqua descubrió la emisión de luz por semiconductores inorgánicos en el año 1962,²¹ observando dicho fenómeno en una aleación de GaAsP. El descubrimiento, por Pope y colaboradores, de la electroluminiscencia en semiconductores orgánicos data de 1963.²² En esa misma década, Helfrich y Schneider,²³ Dresner²⁴ y Williams y Schadt,²⁵ realizaron diversos intentos para incorporar materiales orgánicos en la tecnología LED, pero el funcionamiento de estos dispositivos de película gruesa requería voltajes demasiado grandes, del orden de 100 V. Tang y Van Slyke, trabajadores de la compañía Eastman Kodak, fueron los responsables de la fabricación del primer dispositivo capaz de operar a un voltaje razonable en el año 1987. Su original dispositivo bicapa se basaba en la superposición de películas delgadas (con una zona activa de $<1\ \mu\text{m}$), que prevenían la formación de poros que podrían causar un cortocircuito en la célula (como lo que ocurría en el trabajo de Dresner,²⁴ por ejemplo). Se descubrió, además, que la inclusión de una capa de inyección de huecos (HIL) en estos dispositivos, junto con una capa luminiscente que contenía un compuesto transportador de electrones, mejoraba sustancialmente la eficiencia de la conversión energética.

El empleo de OLEDs presenta muchas ventajas sobre la tradicional y más moderna tecnología de monitores, como la basada en el tubo de rayos catódicos (CRT) o en las pantallas de cristal líquido (LCD) y paneles de plasma (PDPs). Los dispositivos

¹⁹ Destriau, G. J. *Chim. Phys.* **1936**, 33, 587-590.

²⁰ Bernanose, A. *Br. J. Appl. Phys.* **1955**, 6, S54-S55.

²¹ Holonyak, N.; Bevacqua, S. *Appl. Phys. Lett.* **1962**, 1, 82-83.

²² Pope, M.; Magnante, P.; Kallmann, H. J. *Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042-2043.

²³ Helfrich, W.; Schneider, W. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 229-231.

²⁴ Dresner, J. *RCA Rev.* **1969**, 332-333.

²⁵ Williams, D.; Schadt, M. *Proc. IEEE* **1970**, 58, 476-476.

basados en OLEDs, por ejemplo, consumen menos energía que los dispositivos antes mencionados, ya que su funcionamiento no precisa de una luz de fondo permanente. Solo las moléculas activas emiten luz en un momento determinado, por lo que estos dispositivos pueden iluminar una amplia zona con una corriente relativamente baja, lo que permite fabricar monitores más delgados y ligeros que aquellos en los que se requiere iluminación de fondo. La tecnología OLED también responde a la actual demanda de portabilidad y flexibilidad de dispositivos, ya que esta nueva tecnología se basa en materiales lo bastante robustos como para ser depositados sobre una amplia gama de superficies, incluyendo sustratos flexibles.^{26,27} Estos dispositivos ofrecen, además, colores brillantes y consiguen la retención de imágenes de alto contraste, en amplios ángulos de visión, con un tiempo de respuesta corto (submicrosegundos).

Los LEDs orgánicos están integrados por múltiples capas y, aunque su comportamiento se puede mejorar mediante la incorporación de capas adicionales, presentan una composición estándar básica (*Figura 4*). Esta consiste en un ánodo transparente, por lo general óxido de indio y estaño (ITO), que permite que los fotones pasen a través de él. También contiene una capa orgánica emisora (por lo general formada por un material huésped dopado con un material emisor) y un cátodo metálico con baja función de trabajo, como aluminio o calcio, o una aleación como Mg/Ag o Li/Al. Los métodos más generalizados para la fabricación de OLEDs son la evaporación térmica a vacío y la técnica *spin-coating*, aplicados a una disolución, que sirven para depositar una capa sobre un sistema formado por una película de ITO y un soporte de vidrio. La técnica de deposición orgánica en fase vapor (OVPD) se ha empleado con éxito para sustratos grandes.²⁸ Los últimos avances en tecnología de impresión han permitido la deposición de las capas de una forma más precisa utilizando técnicas como la serigrafía,²⁹ la difusión de tinta con máscara (*masked dye diffusion*),³⁰ la impresión por microcontacto³¹ y la impresión por chorro de tinta.³²

²⁶ Wang, G.; Tao, X.; Huang, H. *Color. Technol.* **2005**, *121*, 132-138.

²⁷ Kim, S.; Kwon, H.-J.; Lee, S.; Shim, H.; Chun, Y.; Choi, W.; Kwack, J.; HanSong, D.; M.; Kim, S.; Mohammadi, S.; Kee, I.; Lee, S. Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3511-3516.

²⁸ Baldo, M. A.; Deutsch, M.; Burrows, P. E.; Gossenberger, H.; Gerstenberg, M.; Ban, V.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1505-1514.

²⁹ Pardo, D.; Jabbour, G.; Peyghambarian, N. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1249-1252.

³⁰ Pschenitzka, F.; Sturm, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1913-1915.

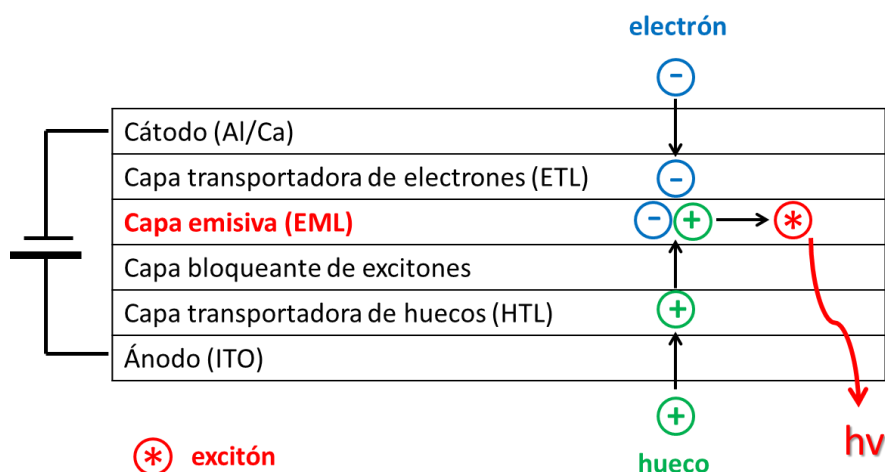


Figura 4. Diagrama esquemático de la estructura general de un OLED.

El fundamento de la electroluminiscencia es la formación de excitones que se desactivan mediante la emisión de energía en forma de luz. A través del material orgánico se aplica un potencial eléctrico mediante la inyección de electrones y huecos (vacantes de electrones) desde el cátodo y el ánodo, respectivamente. Bajo la influencia del campo aplicado, los electrones y los huecos migran a través del dispositivo y se produce la recombinación de cargas opuestas formando un estado excitado, llamado excitón. El excitón se puede formar en un estado singlete o triplete y su desactivación puede ser mediante fluorescencia o fosforescencia, respectivamente, liberando fotones de luz a través del ánodo transparente. Dependiendo de dónde se produzca la recombinación, la población del estado excitado puede ocurrir de diferentes formas: uno de los transportadores de carga está atrapado en el dopante emisor, produciéndose la recombinación directamente en la entidad molecular, o el excitón queda atrapado en la molécula huésped con la posterior transferencia de energía al dopante emisor.³³ En el último proceso, la transferencia de energía puede ocurrir vía transferencia de Dexter³⁴ o de Förster.³⁵ La transferencia de Dexter es un proceso de corto alcance donde los excitones difunden desde el donante (D) al aceptor (A) mediante un intercambio electrónico intermolecular, mientras que la transferencia

³¹ Rogers, J. A.; Bao, Z.; Dhar, L. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 294-196.

³² Chang, S.-C.; Bharathan, J.; Yang, Y.; Helgeson, R.; Wudl, F.; Ramey, M. B.; Reynolds, J. R. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2561-2563.

³³ Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2095-2106.

³⁴ Dexter, D. J. *Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.

³⁵ Förster, T. *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7-17.

de Föster es un proceso de largo alcance (ca. 40-100 Å) donde existe un acoplamiento dipolo-dipolo de las moléculas D y A. Debido a los requisitos de espín, es más probable que la transferencia de energía triplete-triplete transcurra vía transferencia de Dexter, mientras que la transferencia de energía singlete-singlete está dominada por la transferencia de Föster a bajas concentraciones del aceptor, por lo que ambos procesos están normalmente implicados en sistemas con huésped y dopante.³³

El rendimiento de estos dispositivos se puede mejorar mediante el uso de capas sinérgicas que incrementan las propiedades de transporte e inyección de huecos y electrones, para la optimizar la formación del excitón. Una capa transportadora de electrones (ETL) y una capa transportadora de huecos (HTL), contiguas a los electrodos, incrementan la movilidad de las cargas hacia la capa emisora (EML). Los compuestos que más se han utilizado para la ETL son el tris(8-hidroxiquinolato) de aluminio (Alq₃) y el 3-fenil-4-(1'-naftil)-5-fenil-1,2,4-triazol (TAZ) (*Figura 5a*). Para el transporte de huecos los materiales más comunes son *N,N'*-difenil-*N,N'*-di-*m*-tolil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (TPD) y *N,N'*-bis(1-naftil)-*N,N'*-difenil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (NPB) (*Figura 5b*), con temperaturas de transición vítrea por debajo de 100 °C, una característica que facilita la manipulación y manufactura.³⁶ Adicionalmente, se pueden incluir capas de inyección de electrones y huecos (EIL y HIL, respectivamente) y capas bloqueantes de electrones y huecos (EBL y HBL, respectivamente) para prevenir el movimiento y desactivación del excitón mediante el confinamiento de los electrones y huecos en la EML.

³³ Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2095-2106.

³⁶ Evans, R.; Douglas, P.; Winscom, C. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093-2126.

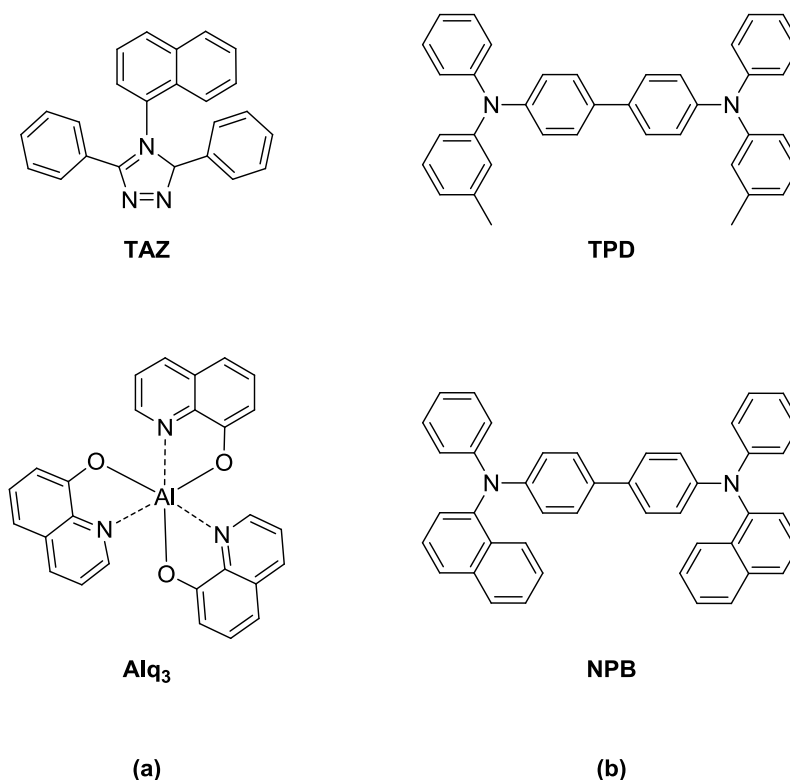


Figura 5. Ejemplos de materiales comunes utilizados en OLEDs para (a) transporte de electrones y (b) transporte de huecos.

Las propiedades de los OLEDs se describen mediante una serie de parámetros,⁴ que a menudo resultan útiles para evaluar su idoneidad en determinadas aplicaciones. Para definir la eficiencia de la luminiscencia en un complejo metálico el valor utilizado con más frecuencia es el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia, Φ_{lum} , el cual representa la proporción entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos. Para un dispositivo EL, las eficiencias están relacionadas con el número de electrones inyectados. Así, la eficiencia cuántica interna, η_{int} , representa la proporción entre el número de fotones producidos y el número de electrones inyectados en el cátodo. Si todos los excitones singlete y triplete diesen lugar a emisión de luz la eficiencia interna máxima teórica sería del 100 %, sin embargo la eficiencia cuántica externa (EQE), η_{ext} , es significativamente menor, debido a la reflexión interna de los fotones en la capa orgánica. La relación entre la eficiencia externa e interna, η_{ext} y η_{int} , viene dada por la ecuación 1.1 o la ecuación 1.2:

⁴ Williams, J. A. G.; Develay, S.; Rochester, D.; Murphy, L. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2596-2611.

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}}\eta_{\text{ph}} \quad (1.1)$$

$$\eta_{\text{ext}} = \gamma\eta_{\text{ex}}\phi_p\eta_{\text{ph}} \quad (1.2)$$

donde η_{ph} es la eficiencia del acoplamiento de la luz de salida, η_{ex} es la fracción de los excitones totales resultantes en las transiciones radiativas, γ es la proporción entre los electrones y los huecos inyectados (o viceversa para mantener $\gamma < 1$) y ϕ_p es la eficiencia cuántica intrínseca para la desactivación radiativa.³⁷ La eficiencia interna también se encuentra relacionada con la eficiencia externa mediante el índice de refracción del medio, n , de acuerdo con la ecuación 1.3.

$$\eta_{\text{int}} = 2n^2\eta_{\text{ext}} \quad (1.3)$$

Otros parámetros utilizados frecuentemente en el área tecnológica son:

- Brillo: medido en candelas por unidad de área (cd m^{-2}).
- Eficiencia energética luminosa, η_{pow} : relación entre la energía luminosa que devuelve el sistema (energía saliente) y la energía eléctrica suministrada (energía entrante), $\eta_{\text{pow}} = \eta_{\text{ext}}E_p/V$, medida en lm W^{-1} .
- Eficiencia luminosa: η_{lum} : la energía radiante percibida (luminancia) por el observador estándar, medida en candelas por amperio (cd A^{-1}) por un factor de ponderación, S de acuerdo con la sensibilidad del ojo al color.
- Coordenadas de cromaticidad de la CIE (Comisión Internacional de la Iluminación): coordenadas x e y para definir el color de la emisión en un espacio de color XYZ CIE 1931.

³⁷ O'Brien, D. F.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 442-444.

3. Complejos de metales de transición en OLEDs

Si solo la desactivación del estado singlete condujera a la emisión de luz a través de fluorescencia y dado que, estadísticamente, la generación de singletes y tripletes mediante recombinación se debería de producir en proporción 1:3, la eficiencia cuántica interna máxima se limitaría a un 25 %.³⁸ Aunque algunos estudios han explorado la posibilidad de manipular la fracción de excitones que se forman como singletes,³⁹ la mayoría de ellos se han centrado en la producción de tripletes mediante el empleo de emisores fosforescentes como dopantes en OLEDs. Así, aunque los primeros dispositivos multicapa utilizaron emisores fluorescentes, básicamente poliarenos y heterociclos,^{40,41} en el año 1998, Baldo y colaboradores³⁸ lograron incorporar con éxito el primer compuesto orgánico fosforescente en un OLED construyendo un dispositivo que contenía 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfirina platino(II) (PtOEP) (*Figura 6a*). Al poco tiempo, Friend y colaboradores^{42,43} desarrollaron un dispositivo polimérico emisor de luz (PLED) que incluía el polímero poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV) (*Figura 6b*). Desde entonces, el diseño de OLEDs que contienen complejos de metales de transición se ha generalizado y una gran parte de la información sobre este tema ya ha sido recopilada en varias revisiones (véase, por ejemplo^{36,44,45,46,47,48}), por lo que a continuación solo se recogerá una breve descripción de algunos ejemplos interesantes de este tipo de OLEDs.

³⁶ Evans, R.; Douglas, P.; Winscom, C. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093-2126.

³⁸ Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151-154.

³⁹ Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Phys. Rev. B*, **1999**, *60*, 14422-14428.

⁴⁰ Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Japn J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L269-L271.

⁴¹ Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Japn J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L713-L715.

⁴² Cleave, V.; Yahioglu, G.; Barny, P. L.; Friend, R. H.; Tessler, N. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 285-288.

⁴³ Burroughes, J.; Bradley, D.; Brown, A.; Marks, R.; Mackay, K.; Friend, R.; Burns, P.; Holmes, A. *Nature*, **1990**, *347*, 539-541.

⁴⁴ Chen, C.; Shi, J. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 161-174.

⁴⁵ Mitschke, U.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471-1507.

⁴⁶ Hung, L. *Mater. Sci. Eng. R* **2002**, *39*, 143-222.

⁴⁷ D'Andrade, B.; Brooks, J.; Adamovich, V.; Thompson, M.; Forrest, S. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1032-1036.

⁴⁸ Borchardt, J. *Mater. Today* **2004**, *7*, 42-46.

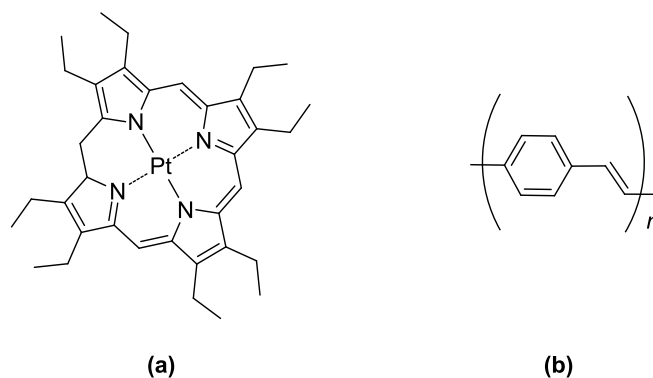


Figura 6. Estructura de (a) PtOEP, el primer compuesto fosforescente utilizado en un OLED y (b) PPV, el primer polímero utilizado en un PLED.

Antes de presentar algunos ejemplos y para entender mejor los objetivos perseguidos en este campo, resulta conveniente detenerse en una breve puntualización sobre una aplicación importante de los OLEDs. La fabricación de monitores a todo color requiere una combinación de los tres colores primarios de la luz: rojo, verde y azul. Al tramo central del espectro visible es relativamente fácil de acceder, siendo el verde el color más común para la emisión fosforescente, pero los extremos de la región visible, en particular el azul de alta energía, han revelado como los más difícilmente accesibles a través del uso de complejos de metales de transición. Este hecho permite entender lo que, al menos en parte, ha motivado el interés por obtener complejos emisores en distintos tramos del espectro visible y por establecer los mecanismos que permitan modular las propiedades ópticas de estos compuestos.

Tal como hemos mencionado anteriormente, el primer OLED basado en un complejo organometálico contenía Alq₃ dopado con PtOEP. Este dispositivo presentaba una eficiencia interna del 23 %, lo que correspondía a una eficiencia externa de 4 %, ³⁸ y un tiempo de vida tan largo que, especialmente a corrientes elevadas, daba lugar al proceso de *aniquilación triplete-triplete*. Para su aplicación en OLEDs, lo ideal es que los complejos fosforescentes tengan una vida corta (alrededor de 1 μ s) para reducir la *aniquilación*, ⁴⁹ por lo que frecuentemente los complejos que emiten desde un estado de transferencia de carga presentan mejores características para su aplicación en OLEDs que los emisores LC.

³⁸ Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, 395, 151-154.

⁴⁹ Hofbeck, T.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9290-9299.

Se han preparado también complejos de osmio y rutenio que han sido incorporados en OLEDs.⁵⁰ La recopilación de los datos sobre este tipo de complejos ha puesto de manifiesto la posibilidad de modular su emisión desde el rojo al azul mediante la modificación de los ligandos.

Por otro lado, como se discutirá posteriormente (*Antecedentes*, sección 1.5), la mayoría de los complejos de rodio(III) con ligandos polipiridínicos no emiten a temperatura ambiente, con la excepción de algunos complejos con ligandos diimina publicados por von Zelewsky⁵¹ y Lo,⁵² por lo que no se ha explorado su uso en OLEDs.

Por el contrario, se ha estudiado ampliamente OLEDs basados en complejos de Ir(III) y, al igual que con rutenio y osmio, se ha obtenido una gama de colores desde el rojo al azul. Thompson y colaboradores, describieron una serie de OLEDs basados en complejos de Ir(III) que, con eficiencias internas aproximadas del 100 %, alcanzaban eficiencias externas de hasta un 19 % (± 0.2 %). Inicialmente se utilizó el complejo modelo *fac*-Ir(ppy)₃ (*Figura 7a*) para fabricar un dispositivo de color verde que alcanzaba una η_{ext} de 15.4 ± 0.5 %. Poco después se diseñó un OLED rojo basado en el complejo bis[2-[2'-benzo(4,5-a)tienil]piridinato-N,C^{3'}](acetilacetonato)iridio(III), Ir(btp)₂(acac) (*Figura 7b*),⁵³ y un dispositivo verde, altamente eficiente, que incorporaba el complejo bis(2-fenilpiridinato-N,C^{3'})(acetilacetonato)iridio(III), Ir(ppy)₂(acac) (*Figura 7c*).^{2,54} El dispositivo rojo supuso una clara mejora con respecto al emisor rojo de PtOEP, descrito previamente por el mismo grupo,³⁸ con un tiempo de vida mucho más corto de 4 μs , que disminuía el efecto de *aniquilación triplete-triplete* dando lugar a una η_{ext} del 7 %. El dispositivo verde tenía una η_{ext} del 19 %, con una eficiencia interna calculada de 87 ± 7 %.

² Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048-5051.

³⁸ Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151-154.

⁵⁰ Chou, P.-T.; Chi, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *17*, 3319-3332.

⁵¹ Maestri, M.; Sandrini, D.; Balzani, V.; Maeder, U.; von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1323-1327.

⁵² Lo, K. K.-W.; Li, C.-K.; Lau, K.-W.; Zhu, N. *Dalton Trans.* **2003**, 4682-4689.

⁵³ Adachi, C.; Baldo, M.; Forrest, S.; Lamansky, S.; Thompson, M.; Kwong, R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1622-1624.

⁵⁴ Nazeeruddin, M. K.; Wegh, R. T.; Zhou, Z.; Klein, C.; Wang, Q.; Angelis, F. De; Fantacci, S.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9245-9250.

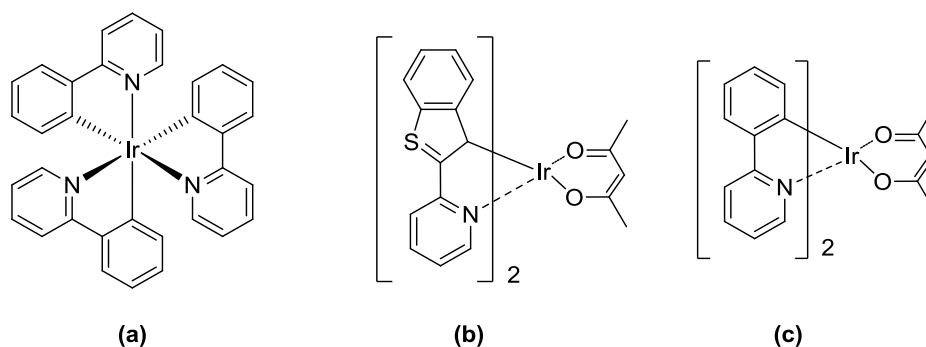


Figura 7. Estructura de los complejos (a) *fac-Ir(ppy)₃*, (b) *Ir(btp)₂(acac)* y (c) *Ir(ppy)₂(acac)*.

Además, los emisores rojos que contenían complejos de Ir(III) con sustituyentes que presentan un efecto inductivo, como el F o CF₃, o con estructuras conjugadas extendidas,⁵⁵ alcanzaban eficiencias externas cercanas a las de los emisores verdes con quelatos tris(bidentados); por ejemplo, el quelato que contiene el ligando tris(2-fenilisoquinolina) (*Figura 8*) descrito por Tsuboyama mostró una eficiencia del 10.3 %.

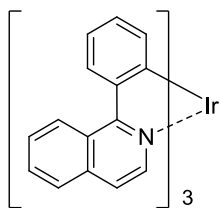


Figura 8. Estructura del complejo *Ir(piq)₃*

También se ha demostrado que la fluoración de los complejos de iridio reduce la *aniquilación triplete-triplete* e incrementa la tendencia a que el material sublime, dos efectos que facilitan notablemente la fabricación de OLEDs. La fluoración suele, incluso, mejorar el rendimiento cuántico de fosforescencia⁴ y puede desplazar la emisión hacia el azul. A modo de ejemplo cabe destacar el empleo del complejo bis[(4,6-difluorofenil)-piridinato-*N,C*^{2'}](picolinato)iridio(III), *Flrpic* (*Figura 9*), uno de los emisores más conocidos por su aplicación en OLEDs, que ha permitido alcanzar una η_{ext} del 10.1 % en un dispositivo estratificado.⁵⁶ Este compuesto también se ha incorporado en dispositivos orgánicos emisores de luz blanca (WOLEDs) dando lugar resultados francamente satisfactorios.

⁴ Williams, J. A. G.; Develay, S.; Rochester, D.; Murphy, L. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2596-2611.

⁵⁵ Tsuboyama, A.; Iwawaki, H.; Furugori, M.; Mukaide, T.; Kamatani, J.; Igawa, S.; Moriyama, T.; Miura, S.; Takiguchi, T.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12971-12979.

⁵⁶ Lee, J.; Chopra, N.; Eom, S.-H.; Zheng, Y.; Xue, J.; So, F.; Shi, J. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 123306.

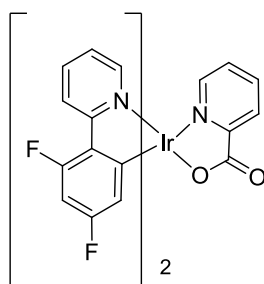


Figura 9. Estructura del emisor azul Flrpic.

Los compuestos de Pt(II) también se han empleado con éxito en una serie de OLEDs, que abarca la gama de colores del rojo al azul, e incluso como dopantes en WOLEDs. El comportamiento particular de estos complejos se deriva de una peculiaridad estructural, su geometría plano-cuadrada que facilita el establecimiento de interacciones intermoleculares, dando lugar a la formación de excímeros y agregados que no se observan en compuestos octaédricos d^6 .^{36,57,58} Carty y colaboradores prepararon un dispositivo que contenía un complejo de Pt(II) con ligandos indazolisoquinolina (*Figura 10*) y que, con una η_{ext} del 7 %, supuso una mejora con respecto al OLED rojo inicial basado en el complejo PtOEP.⁵⁹ Mediante la modificación del ligando, Che y colaboradores crearon una gama de OLEDs rojos y naranjas que contenían complejos de Pt(II) y funcionaban con voltajes de encendido bajos y valores de η_{lum} de hasta 4.2 cd A^{-1} . Estos trabajos vinieron a demostrar que, también en el caso de los complejos de Pt(II), pequeños cambios en los ligandos pueden modificar la emisión de luz de un OLED.^{60,61,62}

³⁶ Evans, R.; Douglas, P.; Winscom, C. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2093-2126.

⁵⁷ Chou, P.-T.; Chi, Y. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 380-395.

⁵⁸ Kalinowski, J.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2401-2425.

⁵⁹ Kavitha, J.; Chang, S.; Chi, Y.; Yu, J.; Hu, Y.; Chou, P.; Peng, S.; Lee, G.; Tao, Y.; Chien, C.; Carty, A. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 223-229.

⁶⁰ Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S.-T.; Che, C.-M. *Chem. Commun.* **2002**, 206-207.

⁶¹ Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N.; Lee, S.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4958-4971.

⁶² Lu, W.; Chan, M.; Cheung, K.; Che, C. *Organometallics* **2001**, 20, 2477-2486.

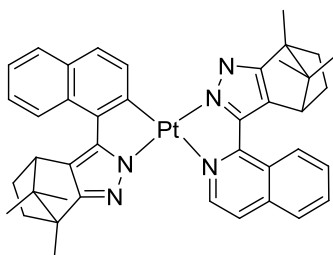


Figura 10. Estructura del complejo de Pt(II) con ligandos indazolilo, incorporado por Carty y colaboradores, en una serie de OLEDs.

Los OLEDs basados en complejos de Au(III) han sido menos explorados que los de Ir(III) y Pt(II). Aun así, los complejos ciclometalados de Au(III) han demostrado ser unos materiales fosforescentes prometedores en términos de eficiencia y estabilidad térmica. Yam y colaboradores han incorporado con éxito complejos ciclometalados de Au(III) con ligandos derivados de alquinilo como dopantes en OLEDs.^{63,64} En estos casos, el color de la emisión puede modificarse mediante la variación de la concentración del complejo luminiscente y es posible alcanzar eficiencias cuánticas externas de 11.5 %, con una η_{pow} de 26.5 lm·W⁻¹ (Figura 11).⁶⁴

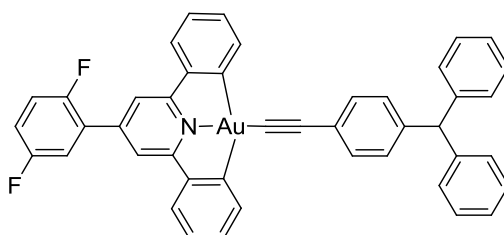


Figura 11. Complejo ciclometalado de Au(III) con un ligando derivado de alquinilo, incorporado en un OLED por Yam y colaboradores.

⁶³ Wong, K. M.-C.; Zhu, X.; Hung, L.-L.; Zhu, N.; Yam, V.W.-W.; Kwok, H.-S. *Chem. Commun.* **2005**, 2906-2908.

⁶⁴ Au, V. K.-M.; Wong, K. M.-C.; Tsang, D. P.-K.; Chan, M.-Y.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14273-14278.

4. Dispositivos orgánicos emisores de luz blanca (WOLEDs)

Los compuestos de iridio y platino han desempeñado un papel clave en dispositivos emisores de luz blanca, tanto en dispositivos con una o múltiples capas emisoras.⁶⁵ Los WOLEDs multicapa donde se combinan dos o más compuestos fosforescentes en un único dispositivo, ya sea en una única capa emisora o en dos capas contiguas, han resultado eficientes en la producción de luz blanca adecuada para la iluminación en estado sólido.^{65,66,67} La combinación de materiales altamente emisores de color rojo y azul han permitido alcanzar eficiencias cuánticas externas de hasta un 12 % y una eficiencia luminosa máxima de 18 cd A^{-1} , como en el caso de los WOLEDs basados en el par de complejos $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{ppy})_2(\text{pic})/\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ (Figura 12).⁶⁸ Forrest y colaboradores fueron los pioneros en el desarrollo de WOLEDs multicapa que contenían complejos fosforescentes de iridio o platino.^{47,69,70} En este campo cabe destacar que tanto los compuestos de Pt(II) con ligandos derivados de la 2-(4,6-difluorofenil)piridina (dFppy), como los compuestos basados en $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ (Figura 12a) han resultado particularmente útiles en la emisión de alta energía.

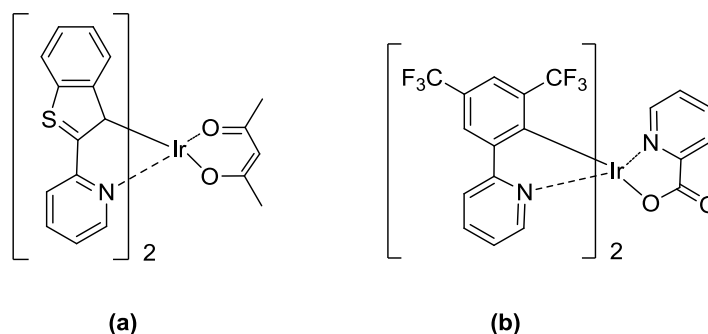


Figura 12. Estructura de los complejos de Ir(III) combinados en un WOLED por Tokito y colaboradores (a) $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ y (b) $\text{Ir}(\text{CF}_3\text{ppy})_2(\text{pic})$.

Un método alternativo para la producción de luz blanca, que se basa en un proceso de conversión descendente, consiste en un dispositivo donde un emisor azul, normalmente un LED inorgánico basado en nitruro de galio, se combina con un

⁴⁷ D'Andrade, B.; Brooks, J.; Adamovich, V.; Thompson, M.; Forrest, S. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1032-1036.

⁶⁵ D'Andrade, B.; Forrest, S. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1585-1595.

⁶⁶ Williams, E.; Haavisto, K.; Li, J.; Jabbour, G.; *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 197-202.

⁶⁷ Pearson, C.; Cadd, D. H.; Petty, M. C.; Hua, Y. L. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 064516.

⁶⁸ Tokito, S.; Iijima, T.; Tsuzuki, T.; Sato, F. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2459-2461.

⁶⁹ D'Andrade, B.; Thompson, M.; Forrest, S. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 147-151.

⁷⁰ D'Andrade, B.; Holmes, R.; Forrest, S. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 624-628.

compuesto fosforescente verde/amarillo que puede ser un colorante orgánico.⁷¹ Duggal y colaboradores aplicaron esta técnica para conseguir un dispositivo orgánico capaz de emitir luz blanca que alcanzaba una $\eta_{\text{pow}} = 3.8 \text{ lm W}^{-1}$.⁷² En este caso concreto, se empleó un emisor fluorescente azul en lugar de uno fosforescente para evitar el largo tiempo de vida que puede comprometer la estabilidad del color en el caso de los emisores triplete azules. Krummacher y colaboradores fabricaron un dispositivo con eficiencias de 25 lm W^{-1} y 39 cd A^{-1} , mediante la combinación del compuesto fosforescente azul con una capa de conversión descendente capaz de absorber una fracción de los fotones emitidos por la capa fosforescente y de volver a emitirlos en forma de luz naranja.⁷³

Los compuestos de platino muestran un gran potencial para su uso en WOLEDs que contienen una única capa emisora ya que su emisión excimérica, produce una luz de un color diferente a la del monómero. Cocchi, Williams y colaboradores han publicado una extensa investigación en OLEDs basada en el complejo $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ con diferentes sustituyentes (*Figura 13a*). Mediante evaporación térmica a vacío se han fabricado dispositivos rojos, verdes y azules con eficiencias externas de hasta $18.3 \pm 0.5 \%$.⁷⁴ Los resultados dependen del sustituyente y de la concentración del dopante, lo que afecta a la proporción monómero/excímico en los WOLEDs.^{58,75,76,77}

⁵⁸ Kalinowski, J.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2401-2425.

⁷¹ Schlotter, P.; Schmidt, R.; Schneider, J. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **1997**, 64, 417-418.

⁷² Duggal, A.; Shiang, J.; Heller, C.; Foust, D. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 3470-3472.

⁷³ Krummacher, B.; Choong, V.; Mathai, M.; Choulis, S.; So, F.; Jermann, F.; Fiedler, T.; Zachau, M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 113506.

⁷⁴ Cocchi, M.; Virgili, D.; Fattori, V.; Rochester, D. L.; Williams, J. A. G. *Adv. Func. Mater.* **2007**, 17, 285-289.

⁷⁵ Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Virgili, D.; Fattori, V.; Develay, S.; Williams, J. A. G. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 163508.

⁷⁶ Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Fattori, V.; Williams, J. A. G.; Murphy, L. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 073309.

⁷⁷ Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Murphy, L.; Williams, J. A. G. Fattori, V. *Organic Electronics* **2010**, 11, 388-396.

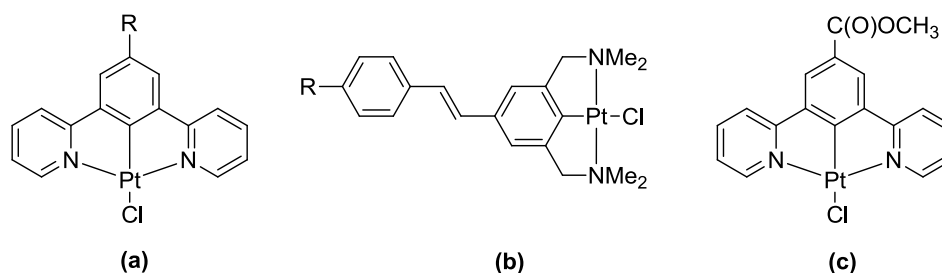


Figura 13. Complejos de Pt(II) empleados en WOLEDs.

Los resultados publicados por Mröz y colaboradores sobre dispositivos basados en los miembros de la familia del complejo Pt(dpyb)Cl 5-sustituídos, usando la técnica de *spin-coating* mostraron las η_{ext} más bajas de la serie (aproximadamente un 0.2 %), pero resultaron ser un orden de magnitud superior que las de los derivados 4,4'-(estilbeno-N^{^C^}N)Pt(II) (Figura 13b) fabricados mediante la misma técnica.⁷⁸ Una cuestión clave que afecta al rendimiento de los OLEDs es la llamada *current roll-off*, que consiste en la fuerte caída que experimenta la eficiencia del dispositivo a elevadas corrientes debido a la *aniquilación triplete-triplete*. El empleo del derivado del complejo Pt(dpyb)Cl sustituido en la posición 5 con un grupo carboxilato (Figura 13c) resultó muy favorable en la preparación de dispositivos que presentaban η_{ext} máximas de 15.5 ± 0.2 %, pero, sin duda, lo más sorprendente fue la disminución del *current roll-off*.⁷⁵ La η_{ext} del WOLED se reduce hasta la mitad de su valor máximo cuando se le aplica una corriente más de tres veces superior a la descrita para los dispositivos similares con un único dopante.^{66,69,79} Petty y colaboradores han suministrado otros ejemplos de dispositivos fabricados mediante la técnica *spin-coating* con una eficiencia luminosa y una eficiencia energética máximas de 8 cd A^{-1} y 3 lm W^{-1} , respectivamente.⁶⁷ Aunque estos dispositivos, que combinan los complejos Irpic y Ir(piq)₂(acac) (Figura 14), no se encuentren entre los WOLEDs más eficientes descritos, su fabricación es relativamente sencilla debido a la configuración de una capa única con la mezcla de ambos compuestos, cuyas propiedades ópticas se pueden modificar

⁶⁶ Williams, E.; Haavisto, K.; Li, J.; Jabbour, G.; *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 197-202.

⁶⁷ Pearson, C.; Cadd, D. H.; Petty, M. C.; Hua, Y. L. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 064516.

⁶⁹ D'Andrade, B.; Thompson, M.; Forrest, S. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 147-151.

⁷⁵ Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Virgili, D.; Fattori, V.; Develay, S.; Williams, J. A. G. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 163508.

⁷⁸ Batema, G. D.; Lutz, M.; Spek, A. L.; vanWalree, C. A.; Donega, C. D. M.; Meijerink, A.; Havenith, R. W. A.; Perez-Moreno, J.; Clays, K.; Buechel, M.; Dijken, A. van; Bryce, D. L.; Klink, G. P. M. van; Koten, G. van *Organometallics* **2008**, *27*, 1690-1701.

⁷⁹ D'Andrade, B.; Brooks, J.; Adamovich, V.; Thompson, M.; Forrest, S. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1032-1036.

simplemente mediante la variación del espesor de la película. En colaboración con Wang, el grupo también incorporó el complejo $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ en un WOLED que contenía el colorante fluorescente azul *N*-(4-((*E*)-2-(6-((*E*)-4-(difenilamino)estiril)naftalen-2-il)vinil)fenil)-*N*-fenilbencenoamina (N-BDAVB_i) (Figura 14). En este trabajo, el dispositivo que presentaban las mejores características era el que incorporaba una capa de transición mixta (MTL)⁸⁰ consistente en el dopaje del material de la ETL, la 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Bphen), con el colorante fluorescente. Los dispositivos que contienen esta capa muestran eficiencias energéticas máximas de 11.3 lm W^{-1} , el doble del valor del correspondiente WOLED sin la MTL.

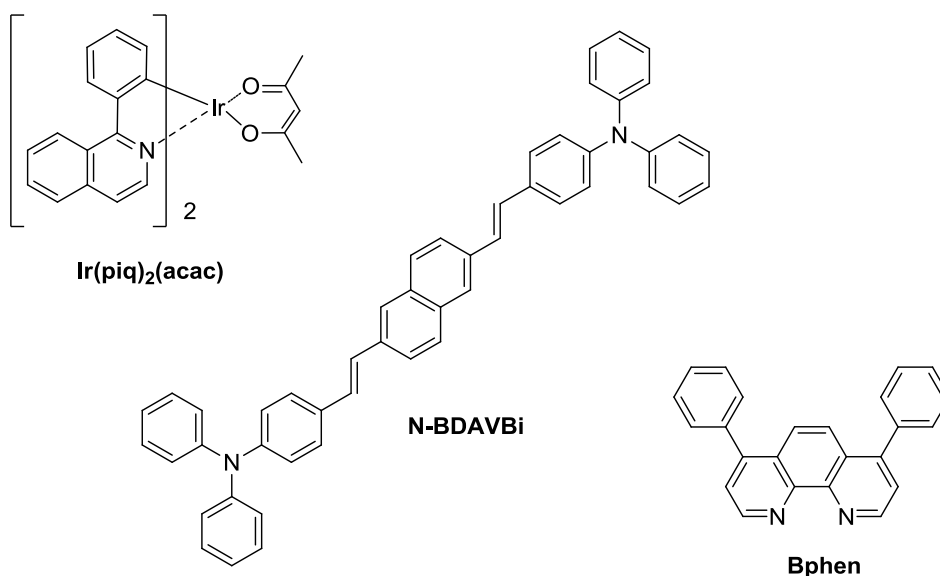


Figura 14. Estructura del emisor fosforescente rojo $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$, el emisor fluorescente azul N-BDAVB_i y el material transportador de electrones Bphen incorporados en WOLEDs por Wang y colaboradores.

⁸⁰ Wang, Y.; Hua, Y.; Wu, X.; Zhang, L.; Hou, Q.; Yim, S.; Petty, M. C. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 123504.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1. Complejos octaédricos d^6

1.1. Complejos polipiridínicos de Ru(II)

La investigación sobre los complejos polipiridínicos de los metales del denominado *grupo del platino* ha evolucionado notablemente desde los estudios iniciales sobre complejos luminiscentes de metales de transición, en la década de los 50, hasta la actualidad. En el año 1956, Paris y Brandt describieron el compuesto $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, con el ligando N^N-2,2'-bipiridina (bpy), como una molécula fluorescente⁸¹ y desde ese momento en adelante, los esfuerzos dirigidos a explicar su comportamiento óptico aumentaron de forma constante.^{82,83,84} A partir de 1970, cuando dicho complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ se propuso por primera vez como un agente de transferencia de energía potente,⁸⁵ pasó a convertirse en un compuesto más interesante al descubrirse que sus propiedades ópticas singulares se derivaban de la formación inequívoca de un estado excitado $^3\text{MLCT}$ y de su largo tiempo de vida. Estos resultados desencadenaron una extensa investigación sobre la incorporación de ligandos polipiridínicos semejantes en complejos de rutenio(II) y osmio(II).⁸⁶

Los complejos que contienen ligandos tridentados han recibido menos atención que aquellos con ligandos bidentados, a pesar de presentar ventajas importantes en comparación con las especies tris(bidentadas). En primer lugar, los ligandos de tipo terpiridilo proporcionan una extensión de la conjugación π , lo que puede suponer un aumento de la transferencia de carga. Por otro lado, las especies tridentadas son normalmente más rígidas que los sistemas bidentados, por lo que son menos susceptibles a las distorsiones estructurales que pueden ocurrir al alcanzarse un estado excitado. Tal como se mencionó en la *Introducción* y de acuerdo con el principio de Franck-Condon, esta rigidez estructural resulta preferible, ya que en las moléculas que sufren grandes cambios de geometría cuando tiene lugar el proceso de excitación se puede producir la desactivación del estado excitado. Además, desde el punto de vista

⁸¹ Paris, J.; Brandt, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5001-5002.

⁸² Juris, A.; Balzani, V. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.

⁸³ Juris, A.; Balzani, V.; Campagna, S.; Denti, G.; Serroni, S.; Frei, G.; Güdel, H. U. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1491-1496.

⁸⁴ Vos, J. G.; Kelly, J. M. *Dalton Trans.* **2006**, 4869-4883.

⁸⁵ Crosby, G. A.; Elfring, W. H. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2206-2211.

⁸⁶ Welter, S.; Salluce, N.; Belser, P.; Groeneveld, M.; De Cola, L. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1360-1371.

de una química más elaborada, una ventaja significativa de las especies bis(tridentadas) radica en el hecho de que son aquirales, frente a los compuestos tris(bidentados) que son intrínsecamente quirales con una simetría D_{2d} o menor (D_3 o C_2), ya que la simetría axial permite conectar moléculas linealmente, en díadas o tríadas, sin dar lugar a la formación de diastereoisómeros.^{87,88}

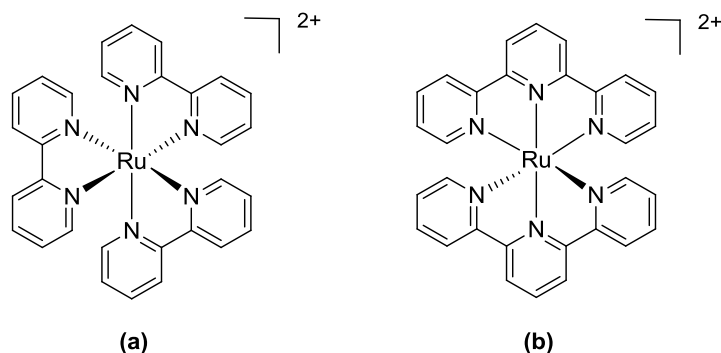


Figura 15. Estructura de (a) $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ y (b) $[Ru(tpy)_2]^{2+}$.

En el año 1934 se preparó por primera vez un análogo tridentado de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, el compuesto $[Ru(tpy)_2]^{2+}$ (donde tpy = 2,2':6',2''-terpiridina),⁸⁹ que mostraba una intensa luminiscencia desde un estado 3MLCT a 77 K, aunque a temperatura ambiente no emitía y tenía un tiempo de vida de 250 ps.⁹⁰ La observación de este resultado condujo a la formulación de una teoría según la cual la disposición cercana de los estados MC d-d al estado MLCT produciría la desactivación mediante vías no radiativas (Figura 16).⁹¹ Más tarde, Meyer y colaboradores sugirieron que la desactivación se debía al ángulo de quelación (*bite angle*) desfavorable del ligando tpy, que produce un desdoblamiento del campo ligando débil, causando un descenso de los estados d-d.⁹²

⁸⁷ Sauvage, J.; Collin, J.; Chambron, J.; Guillerez, S.; Coudret, C.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; De Cola L.; Flamigni, L. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993-1019.

⁸⁸ Flamigni, L.; Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6592-6606.

⁸⁹ Morgan, G.; Burstall, F. *J. Chem. Soc.* **1934**, 965-971.

⁹⁰ Winkler, J.; Netzel, T.; Creutz, C.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2381-2392.

⁹¹ Fink, D.; Ohnesorge, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4995-4998.

⁹² Calvert, J.; Caspar, J.; Binstead, R.; Westmoreland, T.; Meyer, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6620-6627.

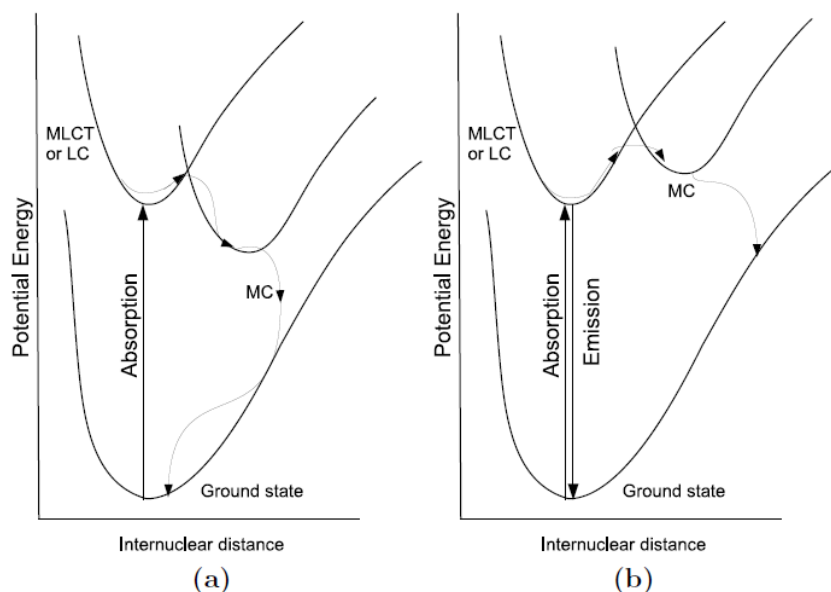


Figura 16. Superficies de energía potencial para: (a) un estado MC d-d inferior en energía que los estados emisores, dando lugar una desactivación no radiativa, y (b) un estado d-d mayor en energía permitiendo luminiscencia desde los estados CT o LC.

Este hecho dirigió la investigación hacia el diseño de ligandos tridentados alternativos que condujeran a un incremento de la fuerza del campo de los ligandos. Con el fin de aumentar el ángulo de quelación, relajando de este modo la tensión estructural de los complejos, se decidió encajar el centro metálico en anillos de seis miembros en lugar de en anillos de cinco miembros como suele ser más frecuente en complejos de metales de transición. Los quelatos de seis miembros presentan un ángulo de quelación más favorable, de modo que el ángulo de enlace N-Ru-N se aproxima a 180 °. Así, los grupos de Ruben⁹³ y Heinze⁹⁴ sintetizaron complejos de rutenio(II) que contenían puentes metileno o carbonilo entre los anillos piridilo de la tpy y formaban quelatos donde algunos o todos los anillos eran de seis miembros (Figura 17). Los ángulos de enlace encontrados en la estructura cristalina del complejo con puentes carbonilo (Figura 17a) eran casi lineales con un valor aproximado de 178 °, lo que permitía una geometría octaédrica más favorable que en caso del complejo $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, con ángulos N-Ru-N de 158.4 °.⁹⁵ Esto debería generar un campo de los ligandos más fuerte, dando lugar a un aumento de la energía de los estados d-d. En

⁹³ Schramm, F.; Meded, V.; Fliegl, H.; Fink, K.; Fuhr, O.; Qu, Z.; Kloppe, W.; Finn, S.; Keyes, T. E.; Ruben, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5677-5684.

⁹⁴ Breivogel, A.; Förster, C.; Heinze, K. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7052-7056.

⁹⁵ Lashgari, K.; Kritikos, M.; Norrestam, R.; Norrby, T. *Acta Cryst. C* **1999**, *55*, 64-67.

estos sistemas de anillos ampliados se observó un aumento en el rendimiento cuántico y en el tiempo de vida, en comparación con el apenas emisor $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$. Heinze y colaboradores describieron rendimientos cuánticos del orden de 10^{-3} con un ligero aumento del tiempo de vida en una escala de nanosegundos,⁹⁴ mientras que el compuesto con puentes carbonilo presentaba un rendimiento cuántico muy superior, de 0.3 en MeCN desgasificado, y un tiempo de vida de $3.3 \mu\text{s}$.⁹³

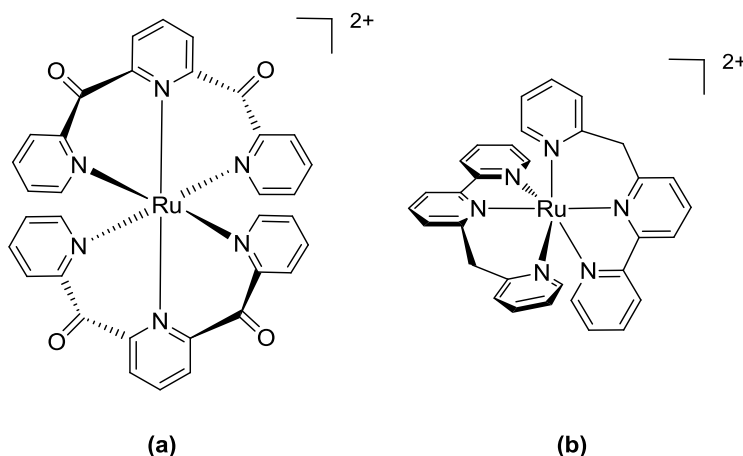


Figura 17. Estructuras de complejos de $\text{Ru}(\text{II})$ que contienen quelatos de seis miembros: (a) compuesto con puentes carbonilo publicado por Ruben y colaboradores, y (b) ejemplo de un complejo con anillos de seis miembros publicado por Heinze y colaboradores.

Como parte de un estudio sobre la preparación de una serie de ligandos nitrogenados diseñados para aumentar el ángulo de quelación del centro metálico,^{96,97} Hammarström y colaboradores prepararon un sistema coordinado $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ de $\text{Ru}(\text{II})$ mediante la incorporación de grupos quinolilo en lugar de grupos piridilo,⁹⁸ En el complejo $[\text{Ru}(\text{dqp})_2]^{2+}$ (Figura 18), donde el ligando 1,3-di(quinolil)piridina se unía con un ángulo de quelación de 179.6° , se observaba emisión a temperatura ambiente con un $\Phi_{\text{lum}} = 0.02$ y un tiempo de vida de $3 \mu\text{s}$.

⁹³ Schramm, F.; Meded, V.; Fliegl, H.; Fink, K.; Fuhr, O.; Qu, Z.; Klopper, W.; Finn, S.; Keyes, T. E.; Ruben, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5677-5684.

⁹⁴ Breivogel, A.; Förster, C.; Heinze, K. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7052-7056.

⁹⁶ H. Wolpher, O. Johansson, M. Abrahamsson, Kritikos, M.; Sun, L.; Akermark, B. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 337-340.

⁹⁷ Abrahamsson, M.; Wolpher, H.; Johansson, O.; Larsson, J.; Kritikos, M.; Eriksson, L.; Norrby, P.-O.; Bergquist, J.; Sun, L.; Akermark, B.; Hammarstrom, L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3215-3225.

⁹⁸ Abrahamsson, M.; Jäger, M.; Österman, T.; Eriksson, L.; Persson, P.; Becker, H.; Johansson, O.; Hammarström, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12616-12617.

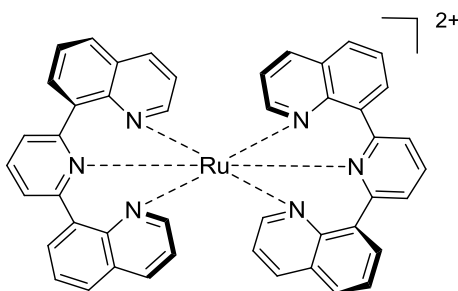


Figura 18. Estructura del complejo $[Ru(dqp)_2]^{2+}$.

1.2. Complejos polipiridínicos de Ir(III)

Los progresos en la química polipiridínica de iridio se han visto dificultados por toda una serie de obstáculos, entre ellos cabe destacar la inercia cinética de la esfera de coordinación del Ir(III), las severas condiciones de reacción requeridas para la síntesis de los complejos a partir de sales de cloruro de iridio y las laboriosas purificaciones necesarias para aislar los productos, además del mayor coste de las sales de iridio en comparación con las sales de rutenio. Así, los primeros intentos de sintetizar el complejo $[Ir(bpy)_3]^{3+}$ (Figura 19a)⁹⁹ condujeron en su lugar a las especies dicloro bis(bpy)¹⁰⁰ y fue casi veinte años más tarde, en el año 1975, cuando se consiguió obtener el compuesto deseado. Para preparar este derivado se calentó una mezcla de $K_3IrCl_6 \cdot 3H_2O$, $K_2S_2O_8$ y $KHSO_4$ en agua y posteriormente se trató con una disolución acuosa de bpy bajo atmósfera de CO_2 . Un arduo tratamiento y purificación de la mezcla de reacción hicieron posible el aislamiento del producto deseado como una sal de NO_3^- , que después se transformó en una sal de perclorato.¹⁰¹

Como ocurre para la mayoría de los complejos de Ir(III), las propiedades fotofísicas del complejo $[Ir(bpy)_3]^{3+}$ resultan más difíciles de interpretar que las de los análogos de rutenio, debido a un mayor grado de mezcla de estados excitados. En general, la emisión desde el estado triplete MLCT tiende a ser amplia y desestructurada, mientras que las especies de iridio que contienen estados excitados con carácter de transferencia de carga (CT) y LC poseen una emisión más estructurada.

⁹⁹ Martin, B.; Waing, G. *J. Chem. Soc.* **1958**, 4284-4288.

¹⁰⁰ DeSimone, R.; Drago, R. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2517-2519.

¹⁰¹ Flynn, C. Jr.; Demas, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1959-1960.

También muestran con más frecuencia rigidocromismo (fenómeno que consiste en la diferencia en la emisión máxima a temperatura ambiente y a baja temperatura), lo que apoya la existencia de transiciones de transferencia de carga o de mezcla orbitalica. A 77 K el complejo $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$ muestra una emisión altamente estructurada y un tiempo de vida aproximado de 80 μs , asignada a una transición fosforescente LC $\pi\text{-}\pi^*$.¹⁰¹ Los complejos que contienen exclusivamente ligandos dadores neutros tienden a mostrar luminiscencia desde los estados LC, en lugar desde los estados CT, debido a que la donación de densidad electrónica al ión metálico resulta insuficiente para favorecer las transiciones CT.

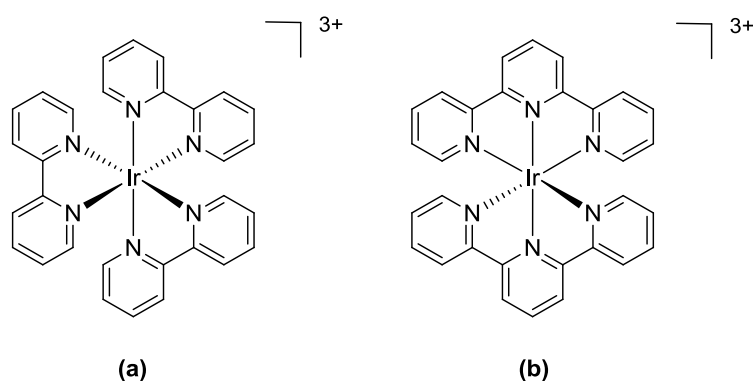


Figura 19. (a) $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$ y (b) $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]^{3+}$.

Demas y colaboradores describieron la síntesis del complejo bis(terpiridina) iridio(III), $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]^{3+}$ (Figura 19b),¹⁰² empleando el mismo método que para la preparación del complejo $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$. Las correspondientes sales de NO_3^- y perclorato producían una emisión luminiscente azul-verde altamente estructurada con una separación vibracional que sugiere principalmente un estado excitado LC $\pi\text{-}\pi^*$ y una pequeña participación del metal.^{102,103} Este comportamiento difiere del observado para el complejo $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ con una emisión MLCT. Esta diferencia se puede explicar considerando los estados de oxidación de los dos metales: la oxidación del estado formal Ru(II) a Ru(III) es relativamente fácil, mientras que el potencial Ir(III)/Ir(IV) es mucho mayor, lo que en el caso del Ir se traduce en que las energías de los estados

¹⁰¹ Flynn, C. Jr.; Demas, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1959-1960.

¹⁰² Ayala, N. P.; Flynn, C. M.; Sacksteder, L.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3837-3844.

¹⁰³ Collin, J.-P.; Dixon, I. M.; Sauvage, J.-P.; Williams, J. A. G.; Barigelletti, F.; Flamigni, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5009-5016.

MLCT son mayores que las de los estados centrados en el ligando.¹⁰⁴ Las severas condiciones de reacción necesarias para preparar los complejos de Ir(III) con ligandos tpy impulsaron a Collin y colaboradores¹⁰³ a desarrollar una ruta sintéticamente menos agresiva que implicaba al intermedio Ir(tpy)Cl₃, preparado por calentamiento de una mezcla de IrCl₃ y tpy en etilenglicol. La adición del segundo ligando tpy a este complejo de Ir(III) permitía la preparación del complejo [Ir(tpy)₂]³⁺. Una de las ventajas de este método era ser aplicable en la preparación de complejos heterolépticos mediante la adición de un ligando tridentado alternativo, en lugar de tpy, en el segundo paso sintético. De esta forma, se prepararon una serie de complejos de Ir(III) que incorporan ligandos tpy 4'-sustituídos,^{88,103,105,106,107} en los que la naturaleza del estado excitado dependía en gran medida de la conjugación del sustituyente. A pesar de que el carácter π - π^* seguía predominando en el estado excitado, se observaba, además, un sistemático desplazamiento hacia el rojo y un ensanchamiento del espectro de emisión proporcional al aumento de la conjugación.

1.3. Complejos ciclometalados de Ir(III)

El deseo de obtener compuestos más fuertemente emisores ha conducido al desarrollo de varias técnicas para mejorar el rendimiento cuántico de PL de los sistemas polipiridínicos. La utilización de ligandos terpiridina sustituidos ha demostrado tener éxito en el incremento de los rendimientos cuánticos de luminiscencia de los compuestos de Pt(II);¹⁰⁸ sin embargo esta mejora no se ha observado en el caso de las especies de iridio. Un procedimiento común para aumentar el grado de contribución metálica y dotar al estado emisor de carácter de transferencia de carga consiste en el uso de ligandos ciclometalantes, que además de unirse al átomo metálico a través del par electrónico solitario del nitrógeno, también

⁸⁸ Flamigni, L.; Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6592-6606.

¹⁰³ Collin, J.-P.; Dixon, I. M.; Sauvage, J.-P.; Williams, J. A. G.; Barigelletti, F.; Flamigni, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5009-5016.

¹⁰⁴ Williams, J. A. G.; Wilkinson, A. J.; Whittle, V. L. *Dalton Trans.* **2008**, 2081-2099.

¹⁰⁵ Licini, M.; Williams, J. A. G. *Chem. Commun.* **1999**, *19*, 1943-1944.

¹⁰⁶ Leslie, W.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Williams, J. A. G. *Dalton Trans.* **2004**, 623-631.

¹⁰⁷ Flamigni, L.; Ventura, B.; Barigelletti, F.; Baranoff, E.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1312-1318.

¹⁰⁸ McMillin, D. R.; Moore, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *229*, 113-121.

lo hacen través de uno o más átomos de carbono formalmente aniónicos. Los complejos ciclometalados muestran una mejora en las propiedades luminiscentes debido a que el carácter σ -dador y π -aceptor del ligando da lugar a bajos estados MLCT. Además, el fuerte campo ligando del carbono dador y la posibilidad de la retro-donación π en el anillo quelato eleva la energía de los estados MC d-d, disminuyendo así sus efectos desactivantes.

El ligando bidentado 2-fenilpiridina, 2-ppyH, es uno de los ligandos ciclometalantes cuyo empleo se ha generalizado y forma parte del complejo de iridio más conocido, *fac*-Ir(ppy)₃ (Figura 20a), que se ha convertido en referencia para evaluar el comportamiento del resto de las especies luminiscentes de Ir(III). Este complejo, descrito por primera vez en el año 1985 en el trabajo pionero de Watts y colaboradores¹⁰⁹ donde ya se conocía de la unión ciclometalada del ión metálico con el ligando bpy,^{110,111,112} se obtuvo como un producto secundario en la preparación del dímero [Ir(ppy)₂Cl]₂. El isómero facial, el producto de control termodinámico, se formaba mayoritariamente, como consecuencia del fuerte efecto *trans* que ejerce el carbono dador y que orienta al nitrógeno del ligando adyacente preferentemente a una disposición *trans*. En el año 2003, Thompson y colaboradores aislaron por primera vez el isómero meridional *mer*-Ir(ppy)₃ (Figura 20b). El producto de control cinético se sintetizó mediante el tratamiento del [Ir(ppy)₂Cl]₂ con la 2-ppyH bajo unas condiciones de reacción suaves.¹¹³

¹⁰⁹ King, K.; Spellane, P.; Watts, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1431-1432.

¹¹⁰ Watts, R. J.; Harrington, J. S.; Houten, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 2179-2187.

¹¹¹ Wickramasinghe, W.; Bird, P.; Serpone, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1284-1286.

¹¹² Sprouse, S.; King, K.; Spellane, P.; Watts, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647-6653.

¹¹³ Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I. M.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377-87.

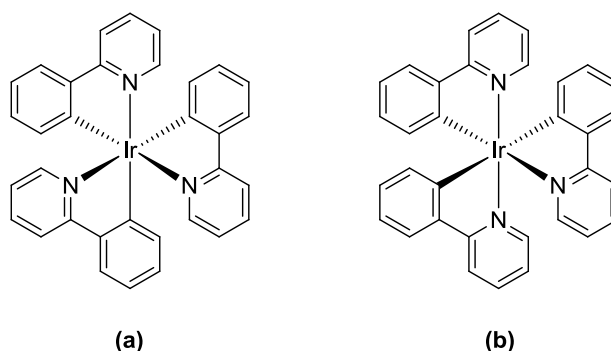


Figura 20. Estructura de los complejos (a) *fac*-Ir(ppy)₃ y (b) *mer*-Ir(ppy)₃.

Ambos isómeros del complejo Ir(ppy)₃ son emisores verdes de MLCT, aunque el rendimiento cuántico de luminiscencia para el isómero facial es un orden de magnitud superior con respecto al del isómero meridional (0.4 en comparación con 0.036). Además, se observa un desplazamiento hacia el rojo y un ensanchamiento de la emisión para el complejo *mer*-Ir(ppy)₃.¹¹³ Los tiempos de vida para los isómeros facial y meridional son 1.9 μ s y 0.15 μ s, respectivamente, y las constantes de velocidad radiativas son comparables, por lo tanto se cree que las vías de desactivación no radiativas son la causa de sus diferentes propiedades emisoras. Dado que el isómero facial es el más común, de ahora en adelante el término Ir(ppy)₃ se reservará para el complejo donde la geometría implícita es la de dicho isómero.

El grupo de Thompson realizó una extensa investigación sobre una amplia gama de complejos ciclometalados de iridio(III), (C^N)₂Ir(LX), cada uno de los cuales estaba formado por dos ligandos bidentados ciclometalantes (C^N) y un anión único, un ligando bidentado β -diacetonato (LX) (Figura 21).¹¹⁴ La mayoría de los complejos (C^N)₂Ir(acac) resultaron fotoluminiscentes, con rendimientos cuánticos en el intervalo de 0.1-0.6 y tiempos de vida en una escala de microsegundos con un valor máximo de 14 μ s. La introducción de cambios sistemáticos en los ligandos C^N permitió preparar una serie de complejos (C^N)₂Ir(acac) que, con una emisión centrada en el ligando y en el metal, producían luz en un intervalo que abarcaba desde el verde hasta el rojo.¹¹⁴ Los complejos (C^N)₂Ir(acac) al igual que los complejos trisciclometalados de iridio poseen un estado emisor de menor energía, con carácter ³MLCT y ³(π - π^*). Además,

¹¹³ Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I. M.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7377-87.

¹¹⁴ Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Murphy, D.; Feras, A.-R.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4304-4312.

generalmente presentan un espectro de emisión casi idéntico y un rendimiento cuántico de luminiscencia y tiempos de vida también muy similares cuando ambos contienen los mismos ligandos C^N. El comportamiento óptico parecido de estos complejos se debe a la preeminencia de la emisión desde el fragmento (C^N)₂Ir en los compuestos (C^N)₂Ir(acac). Dependiendo del ligando C^N el estado excitado de menor energía es ³MLCT, como es el caso de los ligandos ppy y bzq, o ³(π-π*), como es el caso de los ligandos btp y thp. Las energías de los niveles triplete del ligando acac son muy superiores a las energías de los niveles del ligando C^N y de los estados excitados MLCT por lo que son estos, el ligando C^N y las transiciones MLCT, los responsables de su eficiente fosforescencia. No obstante, existen complejos (C^N)₂Ir(LX) donde el estado triplete del ligando LX es menor que la de los estados π-π* del ligando C^N y MLCT, observándose en la mayoría de los casos una débil fosforescencia.¹¹⁴

¹¹⁴ Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Murphy, D.; Feras, A.-R.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304-4312.

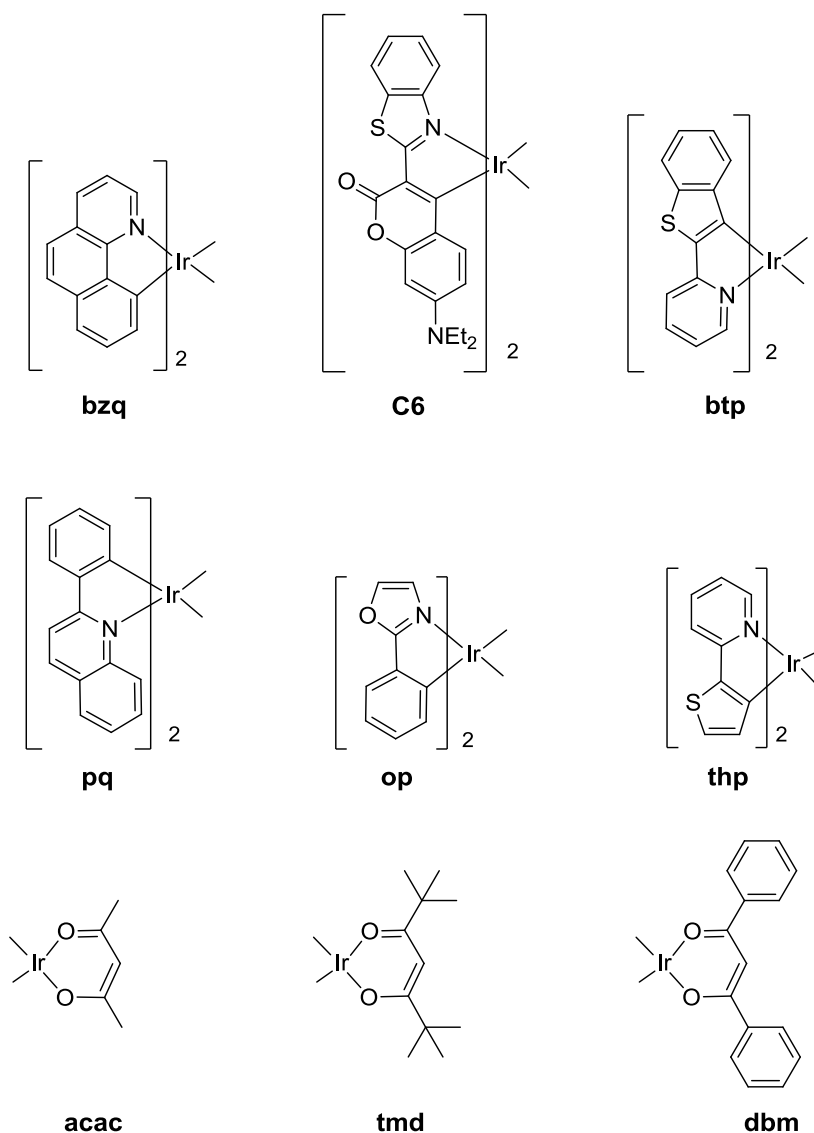


Figura 21. Ejemplos de ligandos bidentados C^N y β-diacetonatos empleados por Thompson y colaboradores.

1.4. Complejos de Ir(III) con ligandos tridentados

Aunque desde hacía bastante tiempo se manejaba la hipótesis de que la combinación de dos características favorables para la luminiscencia, la rigidez de los ligandos tridentados y el fuerte efecto σ-dador de la ciclometalación, debería tener un impacto muy positivo en los rendimientos cuánticos, esta investigación no se abordó en profundidad hasta la pasada década. En este sentido, se sintetizaron varias modificaciones del compuesto $[\text{Ir}(\text{tpy})_2]^{3+}$, que dieron lugar a complejos cuyas estructuras se pueden representar de forma general como $[\text{IrN}_5\text{X}]^{2+}$, $[\text{IrN}_4\text{X}_2]^+$ y $[\text{IrN}_3\text{X}_3]$,

donde X representa un átomo de carbono ciclometalado o un ligando dador monoaniónico como un cloruro.

1.4.1. Coordinación $[\text{IrN}_5\text{X}]^{2+}$

La introducción de un anión cloruro en un complejo tridentado de iridio, $[\text{IrN}_5\text{Cl}]^{2+}$, incrementa el carácter MLCT del estado excitado en comparación con los complejos $[\text{IrN}_6]^{3+}$ debido a que aumenta la participación del metal y eleva la energía del orbital HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía). Haga y colaboradores sintetizaron este tipo de complejos utilizando como ligandos tolilinterpiridina (tppy) o piridina disustituida con benzimidazoles, como Mebip, conjuntamente con bpy (*Figura 22*).¹¹⁵ Entre otras observaciones, se pudo constatar el desplazamiento de la emisión hacia el rojo cuando el cloruro ocupaba la sexta posición de coordinación y una constante radiativa mayor para $[\text{Ir}(\text{tppy})(\text{bpy})\text{Cl}]^{2+}$ que para $[\text{Ir}(\text{tppy})_2]^{3+}$, una tendencia que se repite en los complejos que contienen el ligando Mebip, donde el complejo bis(tridentado) $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}\text{-Mebip})(\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}\text{-Mebib})]^{2+}$ tiene un rendimiento cuántico menor (0.10) que el complejo $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}\text{-Mebip})(\text{bpy})\text{Cl}]^{2+}$ (0.19).¹¹⁵

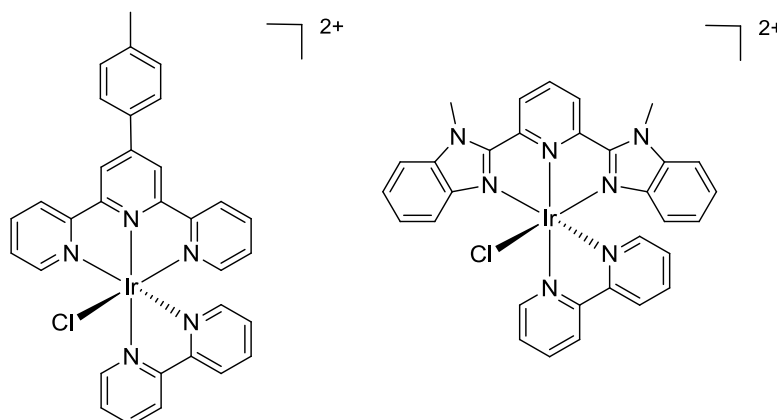


Figura 22. Estructuras de complejos que contienen bpy: $[\text{Ir}(\text{tppy})(\text{bpy})\text{Cl}]^{2+}$ y $[\text{Ir}(\text{Mebip})(\text{bpy})\text{Cl}]^{2+}$ publicados por Haga y colaboradores.

¹¹⁵ Yutaka, T.; Obara, S.; Ogawa, S.; Nozaki, K.; Ikeda, N.; Ohno, T.; Ishii, Y.; Sakai, K.; Haga, M. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4737-4746.

Mamo, Campagna y colaboradores observaron emisiones débiles en complejos que contenían el ligando 2,6-bis(7'-metil-4'-fenil-2-quinolil)piridina (bmqp)¹¹⁶ tanto en su forma neutra (N[^]N[^]N, *Figura 23a*) como aniónica (N[^]N[^]C, *Figura 23b*). La especie heteroléptica [Ir(N[^]N[^]N)(N[^]N[^]C)]²⁺ solo presentaba un rendimiento cuántico de 0.005, sin embargo la especie homoléptica [Ir(N[^]N[^]C)₂]⁺, un sistema de tipo [IrN₄X₂]⁺, emitía con un rendimiento cuántico muy superior (0.066).

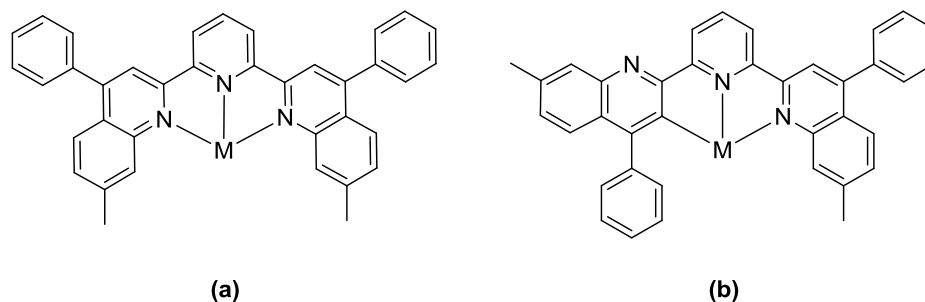


Figura 23. (a) Modos de coordinación N[^]N[^]N vs (b) N[^]N[^]C del ligando bmqp a Ir(III).

Teniendo en cuenta estos precedentes, Williams y colaboradores decidieron explorar el efecto de los ligandos tridentados ciclometalantes N[^]C[^]N coordinados a iridio. Los intentos por sintetizar el complejo ciclometalado de iridio con el ligando 1,3-di(2-piridil)benceno (dpyb) tricoordinado resultaron infructuosos debido a la competencia entre este modo de coordinación (modo I en la *Figura 24*) y la forma bidentada alternativa (modo II en la *Figura 24*). Para salvar este obstáculo se prepararon los complejos [Ir(dpyx)(tpy)Cl]²⁺ y [Ir(dpyx)(ttpy)]²⁺, donde dpyx representa un ligando análogo al ligando dpyb pero con dos grupos metilo en posiciones 4 y 6.¹¹⁷ Los compuestos resultantes presentaban una débil luminiscencia debido, según cálculos teóricos a nivel DFT, a un estado excitado predominantemente LLCT. Así, los resultados de su trabajo constataban que la introducción de un único átomo de carbono ciclometalado no siempre mejoraba significativamente los rendimientos cuánticos de emisión.

¹¹⁶ Mamo, A.; Stefio, I.; Parisi, M. F.; Credi, A.; Venturi, M.; Di Pietro, C.; Campagna, S. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5947-5950.

¹¹⁷ Wilkinson, A. J.; Goeta, A. E.; Foster, C. E.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6513-6515.

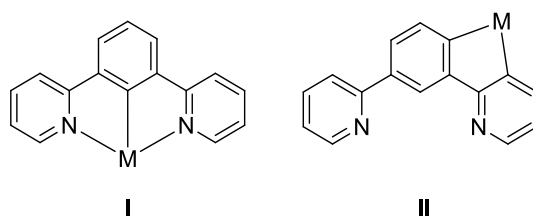


Figura 24. Modos de enlace del ligando dpyb: (I) modo tridentado y (II) modo bidentado.

1.4.2. Coordinación $[\text{IrN}_4\text{X}_2]^+$

Como hemos mencionado anteriormente, el complejo $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}-\text{bmpqp})_2]^+$, un ejemplo de la tendencia en sistemas de tipo $[\text{IrN}_4\text{X}_2]^+$, mostraba los resultados más alentadores en lo que respecta a emisión fosforescente. Sin embargo, este resultado no es generalizable a todos los complejos de tipo $[\text{IrN}_4\text{X}_2]^+$, ya que se ha observado que sus propiedades ópticas dependen fuertemente de la geometría relativa de los átomos de carbono y nitrógeno dadores. Así, en los casos en los que los átomos de carbono ciclometalados pertenecen a ligandos diferentes, como los complejos que contienen ppy en estructuras de tipo $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{X}]$ o $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{X}]$, los rendimientos cuánticos son normalmente mayores que en los compuestos en los que los carbonos dadores se encuentran formando parte del mismo ligando, es decir, que presentan la coordinación $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$. En el año 2004, Scandola y colaboradores¹¹⁸ prepararon un compuesto del tipo $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{tpy})]^+$ (Figura 25), que constituía el primer ejemplo de un complejo bisciclometalado de Ir(III) con un ligando tridentado. En este caso se sugería que su luminiscencia de tipo transferencia de carga podía deberse al entorno asimétrico del centro metálico. Una emisión roja de baja energía, con un rendimiento cuántico de 0.032 y un tiempo de vida de 1.7 μs , implicaba una baja constante de velocidad radiativa, lo que se explicó mediante cálculos a nivel DFT que predecían un HOMO centrado predominantemente en el ligando $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ y un orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) centrado en el ligando tpy.¹¹⁹ Esto resultaba indicativo de una cantidad significativa de carácter LLCT y de una baja participación del metal en el estado excitado.

¹¹⁸ Polson, M.; Fracasso, S.; Bertolasi, V.; Ravaglia, M.; Scandola, F. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1950-1956.

¹¹⁹ Polson, M.; Ravaglia, M.; Fracasso, S.; Garavelli, M.; Scandola, F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1282-1289.

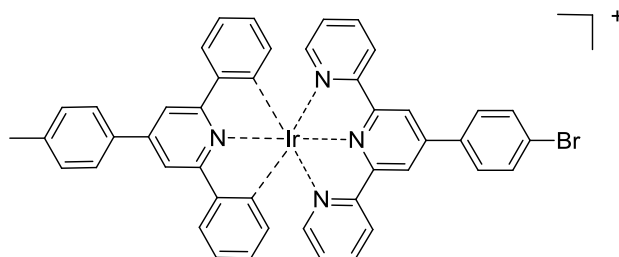


Figura 25. Estructura del primer complejo bisciclometalado de Ir(III).

Los complejos de iridio(III) que contienen un carbono ciclometalado y un ligando auxiliar aniónico, como un cloruro, suelen mostrar rendimientos cuánticos mayores que las especies bis(tridentadas). Esta mejora es comparable a la observada en las especies que contienen los ligandos de tipo tpy, bpy y cloruro $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}]^{2+}$ con respecto a aquellas especies bis(tridentadas) que solo contienen ligandos neutros (ver sección 1.4.1). Así los complejos $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}-\text{Mebip})(\text{ppy})\text{Cl}]^{+120}$ (Figura 26a) y $[\text{Ir}(\text{tpy})(\text{N}^{\wedge}\text{C}^3\text{-tphbpy})\text{Cl}]^{+121}$ (Figura 26b) exhibían ambos un rendimiento cuántico de 0.16.

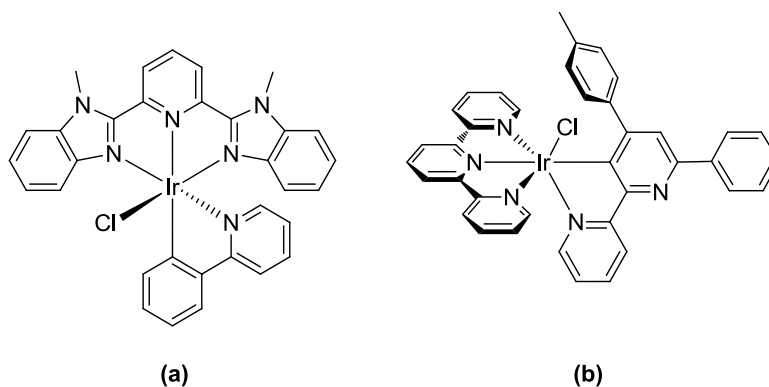


Figura 26. $[\text{Ir}(\text{Mebip})(\text{ppy})\text{Cl}]^{+}$ y $[\text{Ir}(\text{tpy})(\text{N}^{\wedge}\text{C}^3\text{-tphbpy})\text{Cl}]^{+}$.

1.4.3. Coordinación $[\text{IrN}_3\text{X}_3]$

La introducción de un tercer dador aniónico conduce normalmente a una mejora en la emisión de los complejos que de esta manera resultan neutros, lo cual es favorable para su aplicación en OLEDs debido a la migración iónica asociada a los complejos cargados. El compuesto $\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N-dpyx})(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C-dppy})$ (Figura 27),

¹²⁰ Obara, S.; Itabashi, M.; Okuda, F.; Tamaki, S.; Tanabe, Y.; Ishii, Y.; Nozaki, K.; Haga, M.-A. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8907-8921.

¹²¹ Bexon, A. J. S.; Williams, J. A. G. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, 8, 1326-1335.

esencialmente el análogo bis(tridentado) del complejo $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ con dos grupos metilo que previenen la competencia en la formación de los enlaces, presentaba un perfil de emisión de banda ancha. Esta emisión, originada desde un estado con una mezcla de carácter LC/CT, se debe a un HOMO ampliamente disperso y a un LUMO que reside en el ligando tridentado.¹¹⁷ Este complejo bis(tridentado) tenía un rendimiento cuántico de 0.21 y una emisión desplazada hacia el rojo en comparación con la del complejo $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. Dicho desplazamiento se debe a una mayor deslocalización del ligando $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ con respecto al ligando $\text{N}^{\wedge}\text{C}$, lo que da lugar a una menor energía del LUMO.

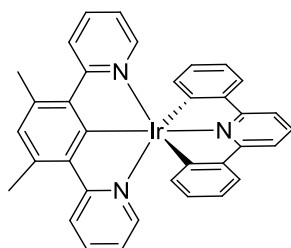


Figura 27. Estructura del complejo $\text{Ir}(\text{dpyx})(\text{dppy})$, una modificación bis(tridentada) del complejo $\text{Ir}(\text{ppy})_3$.

El uso de ppy conjuntamente con un ligando tridentado ciclometalado y un auxiliar cloruro ha demostrado en muchos casos ser el método más eficaz para mejorar las propiedades luminiscentes de los compuestos octaédricos d^6 . El complejo $\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{dpyx})(\text{ppy})\text{Cl}$ mostró un aumento significativo del rendimiento cuántico sobre las especies bis(tridentadas) (0.76 y 0.21, respectivamente).¹²² Haga y colaboradores continuaron la investigación sobre ligandos de bencilimidazol mediante la ciclometalación del ligando $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Mebib. La serie de complejos que contienen ppy resultó extremadamente luminiscente con excelentes rendimientos cuánticos, de hasta 0.95, valor que se encuentra entre los rendimientos cuánticos más elevados descritos hasta el momento.¹²⁰ El complejo patrón $\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}-\text{Mebib})(\text{ppy})\text{Cl}$ emite con un $\Phi_{\text{lum}} = 0.78$, mientras que el mayor rendimiento cuántico de 0.95 corresponde al complejo análogo que contiene Phbib en lugar de Mebib.

¹¹⁷ Wilkinson, A. J.; Goeta, A. E.; Foster, C. E.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6513-6515.

¹²⁰ Obara, S.; Itabashi, M.; Okuda, F.; Tamaki, S.; Tanabe, Y.; Ishii, Y.; Nozaki, K.; Haga, M.-A. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8907-8921.

¹²² Wilkinson, A. J.; Puschmann, H.; Howard, J. A. K.; Foster, C. E.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8685-8699.

1.5. Complejos de Rh(III) con ligandos piridínicos

1.5.1. Complejos de Rh(III) con ligandos polipiridínicos

Los compuestos de rodio tienden a mostrar emisiones perceptibles solo a bajas temperaturas, debido a su menor carga nuclear como metal de transición de la segunda fila. La emisión fosforescente está limitada por la baja constante de acoplamiento espín-órbita del Rh(III), dando lugar a una mezcla reducida de estados singlete y triplete. Por otro lado, se caracteriza por la misma inercia cinética que se observa en los iones Ir(III), lo que, también en este caso, ha disuadido a los investigadores de abordar una extensa investigación sobre estos compuestos relativamente no emisores.

El complejo arquetipo polipiridínico de rodio $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (Figura 28a) fue aislado por Martin y Waingard en el año 1958.⁹⁹ Para este complejo se observó una luminiscencia mucho menos intensa que para el complejo $[\text{Ir}(\text{bpy})_3]^{3+}$ y con origen en un estado excitado con carácter LC $\pi-\pi^*$. La emisión era estructurada y mostraba un tiempo de vida muy corto a temperatura ambiente (<15 ns) frente a un tiempo de vida mucho mayor, de 2.2 ms, a 77 K.¹⁰¹ Las especies mixtas que contenían bpy y fenantrolina (phen) mostraban unas propiedades ópticas similares, observando, también en este caso, una emisión desde un estado $\pi-\pi^*$.^{85,123} En el año 1963 se describieron las especies tridentadas $[\text{Rh}(\text{tpy})_2]^{3+}$ (Figura 28b).¹²⁴ Algunos estudios de fotoluminiscencia posteriores revelaron que no se observaba emisión a temperatura ambiente,¹²⁵ mientras que a 77 K se observaba una banda luminiscente ancha y un tiempo de vida de 8.0 μs , que fueron asignados a un estado MC.¹²⁵ Se postuló que la falta de emisión a temperatura ambiente era debida al pequeño ángulo de quelación del ligando tpy, que es considerablemente menor que 180 ° y hace que las distancias de los enlaces laterales Rh-N sean significativamente más largas que la del enlace

⁸⁵ Crosby, G. A.; Elfring, W. H. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2206-2211.

⁹⁹ Martin, B.; Waingard, G. *J. Chem. Soc.* **1958**, 4284-4288.

¹⁰¹ Flynn, C. Jr.; Demas, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1959-1960.

¹²⁰ Obara, S.; Itabashi, M.; Okuda, F.; Tamaki, S.; Tanabe, Y.; Ishii, Y.; Nozaki, K.; Haga, M.-A. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8907-8921.

¹²³ Watts, R. J.; Van Houten, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1718-1721.

¹²⁴ Harris, C.; McKenzie, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 171-174.

¹²⁵ Frink, M.; Sprouse, S.; Goodwin, H.; Watts, R.; Ford, P. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1283-1286.

central Rh-N, dando como resultado un gran desdoblamiento de los estados d-d y un campo ligando fuerte.

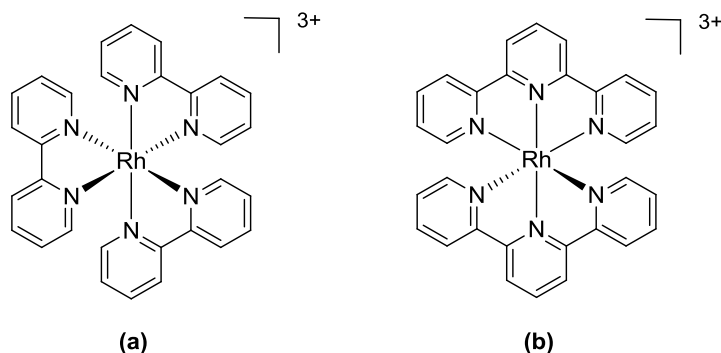


Figura 28. (a) $[Rh(bpy)_3]^{3+}$ (b) $[Rh(tpy)_2]^{3+}$.

En la bibliografía existen pocos ejemplos de emisores monometálicos que contengan rodio y que emitan a temperatura ambiente. Con frecuencia este metal se emplea en combinación con un segundo metal, como rutenio(II), en agentes de transferencia electrónica fotoinducida, donde la transferencia electrónica ocurre desde el Ru(II) al Rh(III) integrantes de una díada.^{126,127,128,129} Además de su uso como agentes de transferencia de electrones, los sistemas homodinucleares de Rh(III) (los cuales no son luminiscentes en disolución) y las díadas Rh(III)-Ru(II) actúan como intercaladores de ADN,¹³⁰ siendo utilizados también en la producción de hidrógeno.¹³¹

1.5.2. Complejos ciclometalados de Rh(III)

Los compuestos trisciclometalados de rodio no se han estudiado con tanto detalle como los complejos bisciclometalados o los correspondientes complejos de Ir(III). La especie *fac*-Rh(ppy)₃ no fue sintetizada con éxito hasta 1994, cuando Güdel¹³² y colaboradores mezclaron el dímero $[Rh(ppy)_2Cl]_2$ con 2-ppyH y triflato de plata y

¹²⁶ Indelli, M.; Ballardini, R.; Scandola, F. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2547-2551.

¹²⁷ Indelli, M.; Bignozzi, C.; Harriman, A.; Schoonover, J.; Scandola, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3768-3779.

¹²⁸ Bradley, P.; Bursten, B.; Turro, C. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1376-1379.

¹²⁹ Indelli, M. T.; Chiorboli, C.; Flamigni, L.; De Cola, L.; Scandola, F. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5630-5641.

¹³⁰ Erkkila, K.; Odom, D.; Barton, J. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2777-2795.

¹³¹ Chan, S.; Chou, M.; Creutz, C.; Matsubara, T.; Sutin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 369-379.

¹³² Colombo, M. G.; Brunold, T. C.; Riedener, T.; Gudiel, H. U.; Fortsch, M.; Biirgi, H.-B. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 545-550.

calentaron la mezcla a 110 °C durante 24 h. El producto resultante mostró una emisión estructurada a temperatura ambiente y a 77 K, cuyo origen se asignó a un estado $^3\pi-\pi^*$ de acuerdo con la forma y energía de la banda.¹³² La distribución alterada de la intensidad de los picos en el espectro de emisión a temperatura ambiente indicaba que podía haber una débil contribución $^3\text{MLCT}$. A 77 K el tiempo de vida de emisión era de 45 μs , mucho menor que el descrito para complejo heteroléptico $[\text{Rh}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ con un valor de 170 μs ,¹³³ por lo que se propuso un estado excitado resultante de una mezcla estados LC y MLCT, lo que sugería que la ciclometalación disminuía la energía de los estados MLCT.

A diferencia de la mayoría de los complejos de Rh(III) estudiados, las especies bidentadas basadas en polipiridinas (*Figuras 29a y 29b*) descritas por Kirsch-De Mesmaeker y colaboradores, presentaban una mezcla significativa de estados. Estas especies mostraban una banda de emisión intensa y ancha junto con un desplazamiento hipsocrómico a 77 K, como consecuencia de un estado CT distorsionado.¹³⁴ La electroquímica y los datos de absorción reforzaron la asignación de un estado MLCT-SBLCT (transferencia de carga de un enlace- σ a un ligando), con un espectro de emisión desestructurado a baja temperatura que sugería un alto grado de reorganización en el estado excitado, de acuerdo con un carácter SBLCT. Los tiempos de vida de los compuestos a 77 K eran significativamente menores que para los sistemas polipiridínicos de Rh(III) con unos valores de $\tau = 10.5 \mu\text{s}$ y $7.4 \mu\text{s}$ para $[\text{Rh}(\text{ppy})_2(\text{tap})]^+$ (*Figura 29a*) y $[\text{Rh}(\text{ppy})_2(\text{hat})]^+$ (*Figura 29b*), respectivamente. Más tarde el mismo grupo, mediante estudios experimentales y teóricos sobre complejos ópticamente activos relacionados estructuralmente con los anteriores,¹³⁵ llegaron a la conclusión de que la asignación de carácter LLCT al estado emisor podía resultar una descripción adecuada para los derivados que contienen pineno, debido a los orbitales frontera centrados mayoritariamente en el ligando. Los complejos bidentados sintetizados por Lo y colaboradores también emitían a partir de un estado mixto,

¹³² Lo, K. K.-W.; Li, C.-K.; Lau, K.-W.; Zhu, N. *Dalton Trans.* **2003**, 4682-4689.

¹³³ Colombo, M.; Hauser, A.; Güdel, H. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3088-3092.

¹³⁴ Didier, P.; Ortman, I.; Kirsch-De Mesmaeker, A.; Watts, R. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5239-5245.

¹³⁵ Ghizdavu, L.; Lentzen, O.; Schumm, S.; Brodkorb, A.; Moucheron, C.; Kirsch-De Mesmaeker, A. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1935-1944.

asignado como $^3\text{IL} \rightarrow ^3\text{MLCT}$ con rendimientos cuánticos comprendidos entre 0.015-0.032 (Figura 29c).⁵²

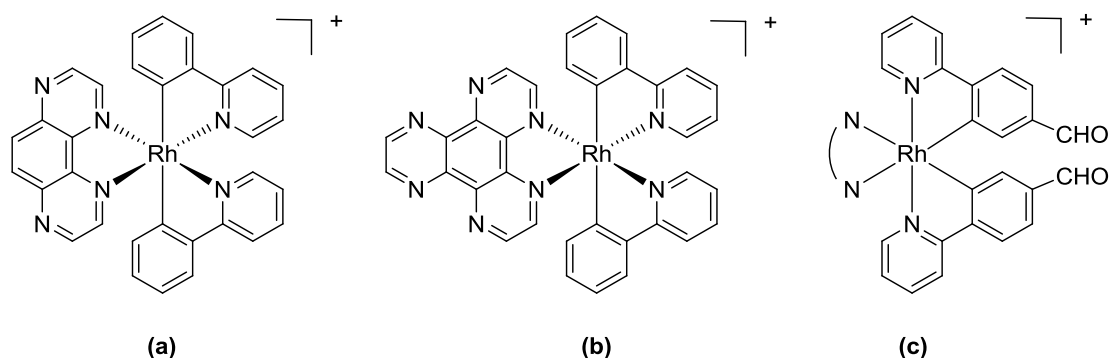


Figura 29. Ejemplos de complejos ciclometalados de Rh(III); (a) $[\text{Rh}(\text{ppy})_2(\text{tap})]^+$ (b) $[\text{Ru}(\text{ppy})_2(\text{hat})]^+$ (c) derivados de 2-ppy donde el ligando $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{bpy}$ o fenantrolina sustituidas.

Los complejos de rodio(III) con ligandos tridentados ciclometalados no son muy frecuentes en la bibliografía, por lo que los estudios sobre luminiscencia se han centrado exclusivamente en aquellos que incorporan ligandos bidentados ciclometalados. Constable y colaboradores complejaron el ligando $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ -Phbpy a una serie de metales, incluido el rodio.¹³⁶ Chan¹³⁷ ha descrito dímeros de rodio que contienen ligandos tetradentados coordinantes $\text{O}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$, sintetizados mediante la reacción de hidruros metálicos con 2,2',6,6'-tetrametilpiperidin-1-iloxil (TEMPO).

¹³⁶ Constable, E.; Henney, R.; Leese, T.; Tocher, D. *Dalton Trans.* **1990**, 443-449.

¹³⁷ Feng, M.; Chan, K. *Organometallics* **2002**, 21, 2743-2750.

2. Complejos plano-cuadrados d^8

2.1. Complejos de Pt(II) con ligandos polipiridínicos

La investigación sobre los complejos de Pt(II) con ligandos polipiridínicos se ha llevado a cabo durante más de 50 años, sin embargo, solo en las últimas décadas sus propiedades luminiscentes han empezado a competir con las de los complejos octaédricos. El descubrimiento de sistemas mejorados, basados en ligandos ciclometalados y estructuras más rígidas, pone al alcance compuestos altamente emisores en comparación con las especies tradicionales de platino(II), que contienen ligandos dadores de nitrógeno simples y resultan escasamente emisores a temperatura ambiente. La falta de emisión se debe a la proximidad de los estados desactivantes d-d a los estados emisores, lo que proporciona una vía alternativa de desactivación no radiativa (*Figura 16a*). La estructura plana de los complejos d^8 permite la formación de agregados y excíplejos, lo que puede alterar las propiedades ópticas ya que la emisión se hace dependiente de la concentración. Esto introduce el concepto de ajuste de color en OLEDs cuando se usa un único complejo, que es una estrategia particularmente útil en dispositivos orgánicos emisores de luz blanca (WOLEDs).^{4,138} Los agregados y excíplejos resultan de las interacciones moleculares que a menudo dan lugar a un comportamiento óptico diferente que en las especies monoméricas. Cuando dos moléculas están implicadas en el proceso de absorción la especie se denomina complejo de absorción y cuando dos moléculas actúan cooperativamente para emitir luz se denomina excíplejo.¹⁴ Si los dos componentes del excíplejo son del mismo tipo, se denomina excímero (contracción de dímero excitado). Estos fenómenos son efectos del estado excitado: una molécula en el estado excitado se combina con una molécula en el estado fundamental y el excíplejo/excímero resultante se desactiva vía radiativa o no radiativa. El fenómeno equivalente en el estado fundamental se denomina agregación: las interacciones intermoleculares producen agregados que pueden mostrar un comportamiento espectroscópico diferente al del monómero.

⁴ Williams, J. A. G.; Develay, S.; Rochester, D.; Murphy, L. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2596-2611.

¹⁴ Turro, N. *Modern Molecular Photochemistry*, Univ. Science Books, **1991**.

¹³⁸ Mroóz, W.; Botta, C.; Giovanella, U.; Rossi, E.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Ugo, R.; Valore, A.; Williams, J. A. G. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 8653-8661.

Se han publicado numerosos complejos que comprenden ligandos nitrogenados bidentados y monodentados coordinados a Pt(II); en el año 1988 von Zelewsky y colaboradores¹³⁹ describieron las primeras especies dicatiónicas homolépticas $[\text{Pt}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (Figura 30a). La emisión a 77 K se asignó a un estado LC de acuerdo con su largo tiempo de vida (24 μs), un pequeño desplazamiento hacia el rojo respecto al ligando libre y un alto grado de estructuración vibracional.¹³⁹ Los complejos ciclometalados homolépticos, en los que los dos ligandos bidentados son idénticos, son más difíciles de sintetizar, ya que la ruta estándar para prepararlos requiere el uso de los precursores litiados. Por este motivo, hay más ejemplos de compuestos heterolépticos en la bibliografía, los cuales pueden ser sintetizados a partir de K_2PtCl_4 a través de un dímero intermedio que puede escindirse usando un ligando bidentado o monodentado.

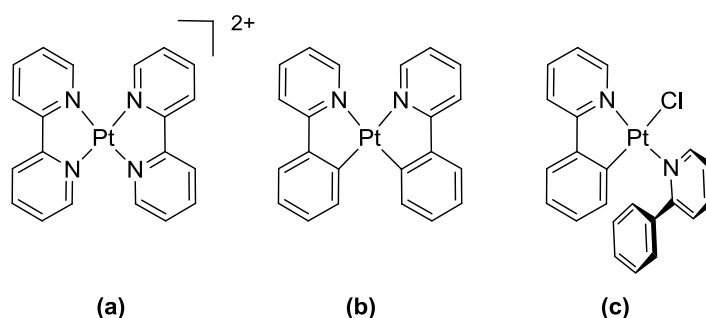


Figura 30. Complejos de Pt(II) que contienen ligandos bidentados.

El complejo homoléptico bisciclometalado $\text{Pt}(\text{ppy})_2$ (Figura 30b) fue sintetizado en el año 1984 por el grupo de von Zelewsky,¹⁴⁰ mediante la reacción del compuesto *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ con el derivado ortolitiado de 2-fenilpiridina en dietil éter y THF. Los grupos de Watts y Ford describieron el complejo de Pt(II) que presentaba la unión monodentada del ligando ppy a través del átomo de nitrógeno, además de la bidentada (Figura 30c).^{141,142} El complejo resultante, $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{ppyH})\text{Cl}$, emitía en disolución a temperatura ambiente y la procedencia de dicha emisión se asignó a un estado $^3\text{MLCT}$, a diferencia de la especie bis(bidentada) $\text{Pt}(\text{ppy})_2$ que no presentaba emisión.¹⁴² El tiempo de vida variaba ampliamente en función de los diferentes

¹³⁹ Maestri, M.; Sandrini, D.; Balzani, V.; von Zelewsky, A.; Deuschel-Cornioley, C.; Joliet, P. *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1053-1059.

¹⁴⁰ Chassot, L.; Müller, E.; von Zelewsky, A. *Measurement* **1984**, 4249-4253.

¹⁴¹ Craig, C.; Garces, F.; Watts, R.; Palmans, R.; Frank, A. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 97, 193-208.

¹⁴² Mdleleni, M. M.; Bridgewater, J. S.; Watts, R. J.; Ford, P. C. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2334-2342.

disolventes, desde 641 ns en etanol hasta 5.9 μ s en CH₂Cl₂.¹⁴¹ Una serie de estudios recogidos en la bibliografía sobre compuestos bidentados ciclometalados de Pt(II), incluyendo estudios a baja temperatura, indicaban que la asignación inicial de una transferencia de carga de carácter ³MLCT podía ser una descripción incompleta del estado emisor.^{143,144} Thompson y colaboradores, prepararon una serie de complejos Pt(N[^]C)(O[^]O), donde O[^]O representa un ligando β -diacetonato, que daban lugar a una emisión desde un estado mixto ¹MLCT-³MLCT-³LC, con rendimientos cuánticos elevados (0.02-0.25) y tiempos de vida del orden de microsegundos.¹⁴⁵

2.1.1. Complejos de Pt(II) con ligandos tridentados neutros

El complejo [Pt(tpy)Cl]Cl·3H₂O (*Figura 31a*) se aisló por primera vez como un producto minoritario en la reacción de K₂PtCl₄ con terpiridina.⁸⁹ Cuatro décadas más tarde se obtuvo el producto dihidratado como resultado de tiempos de reacción mucho más prolongados (20-100 h) y de una recristalización posterior.¹⁴⁶ Aunque este complejo emitía y mostraba diferentes formas coloreadas en función del contraíón en estado sólido, prácticamente no emitía en disolución a temperatura ambiente. La emisión de un vidrio congelado a 77 K se asignó a un estado excitado π - π^* .¹⁴⁷ Con la intención de mejorar las propiedades emisoras de los compuestos de Pt(II) basados en tpy se han empleado varias estrategias, como el uso de ligandos coordinantes N[^]N[^]N alternativos tales como imidazoles, bencimidazoles y pirazoles (*Figura 31b*).^{148,149,150}

⁸⁹ Morgan, G.; Burstall, F. J. *Chem. Soc.* **1934**, 965-971.

¹⁴¹ Craig, C.; Garces, F.; Watts, R.; Palmans, R.; Frank, A. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 97, 193-208.

¹⁴³ Yersin, H.; Huber, P.; Wiedenhofer, H. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 132, 35-42.

¹⁴⁴ Shpol'skii, É. *Sov. Phys. Usp. (Engl. Transl.)* **1960**, 3, 372-389.

¹⁴⁵ Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3055-66.

¹⁴⁶ Dewan, J.; Lippard, S.; Bauer, W. J. *Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 858-860.

¹⁴⁷ Bailey, J. A.; Hill, M. G.; Marsh, R. E.; Miskowski, V. M.; Schaefer, W. P.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4591-4599.

¹⁴⁸ (a) Wang, K.; Haga, M.; Monjushiro, H.; Akiba, M.; Sasaki, Y. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4022-4028. (b) Grove, L. J.; Rennekamp, J. M.; Jude, H.; Connick, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1594-1595.

¹⁴⁹ Liu, Q.; Thorne, L.; Kozin, I.; Song, D.; Seward, C.; D'Iorio, M.; Tao, Y.; Wang, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3234-3240.

¹⁵⁰ Willison, S. A.; Jude, H.; Antonelli, R. M.; Rennekamp, J. M.; Eckert, N. A.; Bauer, J. A. K.; Connick, W. B. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2548-2555.

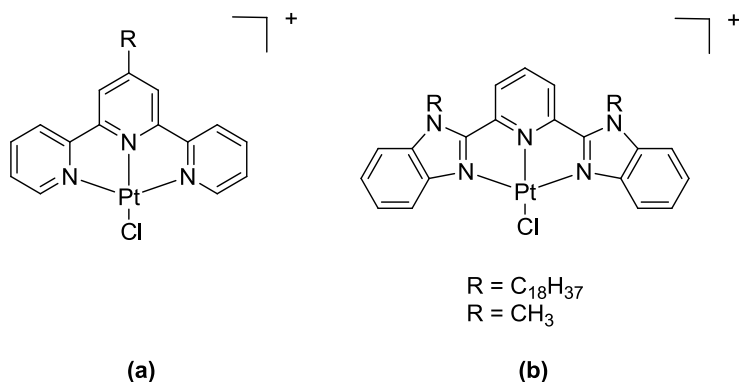


Figura 31. (a) Estructura del complejo $[Pt(tpy)Cl]^+$ donde $R = H$; (b) Estructura de un complejo de $Pt(II)$ con un ligando $N^{\wedge}N^{\wedge}N$ que contiene bencimidazol.

La introducción de sustituyentes en el ligando tpy^{108,151} dio lugar a compuestos luminiscentes a temperatura ambiente mediante la alteración del intervalo de energía HOMO-LUMO, a fin de que los estados MLCT jueguen un papel más importante en la desactivación radiativa. El grupo de McMillin empleó esta táctica y sintetizó una serie de compuestos 4'-sustituídos,¹⁵² muchos de los cuales emitían en disolución a temperatura ambiente con tiempos de vida desde 85 ns a 1.9 μ s y rendimientos cuánticos cercanos a 0.1. Los grupos aceptores de electrones, como el grupo ciano, disminuyen la energía de los estados MLCT más que la de los estados d-d, de tal manera que los estados MC son menos accesibles térmicamente.¹⁰⁸ La deslocalización del orbital π^* en el sustituyente de la posición 4' del anillo piridínico central genera una disminución de la energía del LUMO, lo que estabiliza los estados MLCT y LC.¹⁵³ Los grupos dadores de electrones tienen el mayor impacto en la mejora de los rendimientos cuánticos promoviendo las mezclas de estados y el cambio a un carácter ^1LC - ^3LC .¹⁵⁴

Un tercer método para mejorar las propiedades emisoras de los complejos consiste en el cambio del ligando auxiliar por otro que ofrezca un campo ligando más fuerte que el cloruro estándar resultante del producto de partida K_2PtCl_4 . Un sustituyente dador σ fuerte, como un cianuro o un acetiluro, aumenta la intensidad del

¹⁰⁸ McMillin, D. R.; Moore, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 229, 113-121.

¹⁵¹ Constable, E. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 246-253.

¹⁵² Crites, D. K.; Cunningham, C. T.; McMillin, D. R. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 273, 346-353.

¹⁵³ McGuire, R.; Clark, M.; McMillin, D. R. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2574-2583.

¹⁵⁴ Michalec, J.; Bejune, S.; Cuttell, D.; Summerton, G.; Gertenbach, J.; Field, J.; Haines, R.; McMillin, D. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2193-2200.

campo ligando alrededor del centro metálico, incrementando la energía de los estados MC d-d. Los estados CT también pueden elevar su energía, no obstante, las propiedades emisoras dependen en gran medida del ligando tridentado. De acuerdo con esta observación, McMillin y colaboradores llevaron a cabo la sustitución del ligando cloruro mediante tratamiento con cianuro de plata a 60 °C en MeCN.¹⁵⁵ La mayoría de los ciano-derivados de platino(II) resultantes (*Figura 32*), a excepción de los complejos $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{CN}]^+$ y $[\text{Pt}(4'\text{-CN-tpy})\text{CN}]^+$, mostraron una gran mejora de las propiedades luminiscentes. Cabe destacar, que incluso cuando se incorporó en el ligando tpy un sustituyente rico en electrones, 4'-NMe₂-tpy, se observó un espectacular incremento en el rendimiento cuántico, obteniendo valores de 0.26, y un tiempo de vida de 22 μs .¹⁵⁵ Esta mejora se atribuyó a una mayor mezcla de los estados MLCT y ILCT.

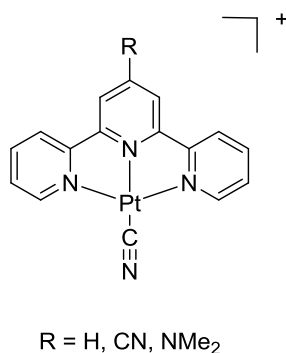


Figura 32. Ejemplo de estructura de complejos de Pt(II) con ligandos derivados de tpy y cianuro.

Varios grupos, han desarrollado otros sistemas de tipo $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Y}]^+$, donde Y es un ligando acetiluro, que emiten a temperatura ambiente. Yam y colaboradores describieron una serie de compuestos de esta clase (*Figura 33a*), la mayoría de los cuales mostraban una luminiscencia rojo-naranja con bajos rendimientos cuánticos (<0.02).¹⁵⁶ Los sustituyentes ricos en electrones sobre el grupo etinilo desplazan la emisión hacia el rojo, lo cual es congruente con una asignación ³MLCT para el estado emisor. Zieseel, Castellano y colaboradores combinaron ligandos auxiliares acetiluro con ligandos tpy trisustituídos con grupos *terc*-butilo (*Figura 33b*), con la intención de obtener una gama amplia de sistemas fosforescentes. En este caso los rendimientos

¹⁵⁵ Wilson, M.; Ledwaba, L.; Field, J.; McMillin, D. *Dalton Trans.* **2005**, 2754-2759.

¹⁵⁶ Yam, V.; Tang, R.; Wong, K.; Cheung, K. *Organometallics* **2001**, 20, 4476-4482.

cuánticos obtenidos se encontraban en el intervalo de 0.035-0.17.^{157,158} Los cálculos a nivel DFT revelaron una interacción, entre los estados MLCT, $d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*$ y los estados LLCT, $\pi(\text{C}\equiv\text{CR}) \rightarrow \pi^*(\text{tpy})$, que hace posible la modificación de las energías CT mediante la variación del sustituyente en el ligando acetiluro. El mismo grupo estudió este tipo de sistemas incorporando otra unidad tpy en el grupo etinilo para la complejación de un segundo átomo metálico ($\text{R} = 4\text{-tpy}$ en *Figura 33b*). Las especies bimetálicas resultantes mostraron el mayor rendimiento cuántico de la serie (0.2).

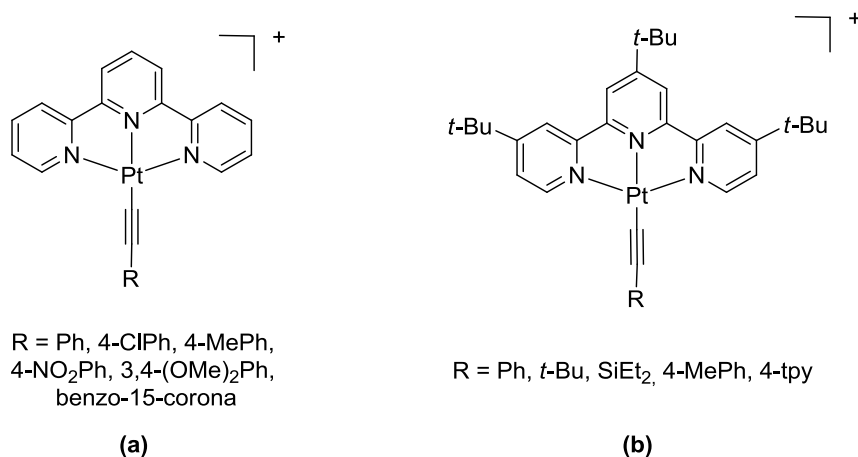


Figura 33. Estructura de complejos $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Y}]^+$ publicados por (a) Yam y colaboradores y (b) Castellano y colaboradores.

2.1.2. Complejos ciclometalados de Pt(II)

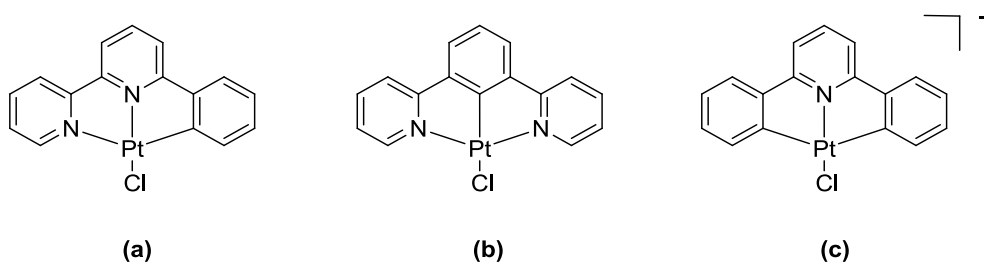


Figura 34. Estructuras de complejos patrones o cabezas de serie de Pt(II) que representan tres modos de coordinación diferentes de ligandos ciclometalados tridentados.

¹⁵⁷ Shikhova, E.; Danilov, E.; O.; Kinayyigit, S.; Pomestchenko, I. E.; Tregubov, A. D.; Camerel, F.; Retailleau, P.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4180-4190.

¹⁵⁸ Muro, M. L.; Diring, S.; Wang, X.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6796-6803.

2.1.2.1. $\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{Z}$

El compuesto patrón o cabeza de serie que responde a esta estructura general $\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{Cl}$, donde $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{Phbpy}$ (*Figura 34a*), fue sintetizado por primera vez por Constable y colaboradores en el año 1990, mediante la reacción de K_2PtCl_4 y PhbpyH en agua/MeCN o a través de del intermedio de mercurio $\text{Hg}(\text{Phbpy})\text{Cl}$, lo que demostró que la unión ciclometalada tridentada era factible en un sistema plano-cuadrado.^{159,160} Posteriormente, la extensión de este caso concreto a la preparación de una serie de complejos de estructura $\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{Z}$ fue obra de Che y colaboradores.^{60,161,162,163} El complejo $\text{Pt}(\text{Phbpy})\text{Cl}$ resultó luminiscente a temperatura ambiente con λ_{max} de 565 nm, un rendimiento cuántico de 0.025 y un tiempo de vida de 0.51 μs , asignándose el origen de la emisión a un estado excitado $^3\text{MLCT}$.¹⁶¹ La estructura patrón y sus complejos relacionados (*Figura 35a*) mostraron la autodesactivación de los estados excitados y un comportamiento excimérico débil a concentraciones elevadas. El grupo también investigó la unión de dos complejos mediante un puente fosfina (*Figura 35b*) con el fin de disponer de sistemas, con bandas de absorción y de emisión de menor energía que las de los sistemas $[\text{Ru}(\text{diimina})]^{2+}$, que pudieran usarse en fotocátalisis.¹⁶² Algunos de los complejos que contenían un puente mostraron interacciones débiles $\text{Pt}(\text{II})\text{-Pt}(\text{II})$ y de apilamiento $\pi\text{-}\pi$.

⁶⁰ Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S.-T.; Che, C.-M. *Chem. Commun.* **2002**, 206-207.

¹⁵⁹ Constable, E. C.; Henney, R. P. G.; Leese, T. A.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 443-449.

¹⁶⁰ Constable, E.; Henney, R.; Leese, T.; Tocher, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 513-515.

¹⁶¹ Lai, S.-W.; M. Chan, C.-W.; Cheung, T.-C.; Peng, S.-M.; Che, C.-M. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4046-4055.

¹⁶² Lu, W.; Chan, M.; Zhu, N.; Che, C.; Li, C.; Hui, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7639-7651.

¹⁶³ Kui, S. C. F.; Sham, I. H. T.; Cheung, C. C. C.; Ma, C.-W.; Yan, B.; Zhu, N.; Che, C.-M.; Fu, W.-F. *Chem.-Eur. J.* **2007**, 13, 417-435.

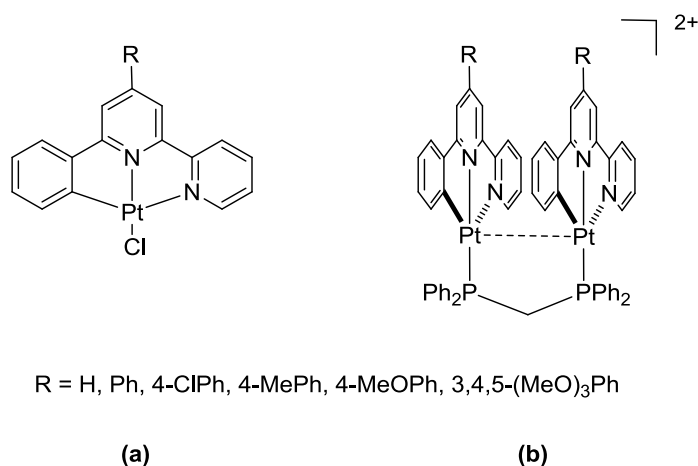


Figura 35. Ejemplos de estructuras de especies monometálicas y bimetalicas sintetizadas por Che y colaboradores.

El incremento de la conjugación, incorporando una unidad de naftaleno (Np) y otra de isoquinolina con sustituyentes voluminosos en la posición 4 (Figura 36), produjo una notable mejora del comportamiento luminiscente.¹⁶³ Se prepararon una variedad de complejos de Pt(II) con rendimientos cuánticos en el intervalo de 0.01-0.68, donde el mayor valor correspondía a las especies monometálicas que contienen el grupo 3,5-(*t*-Bu)₂Ph en la posición 4 (Figura 36a). Las especies análogas bimetalicas (Figura 36b) mostraron una banda de emisión desplazada hacia el rojo en comparación con los complejos monometálicos, asignada a un estado ³MMLCT.

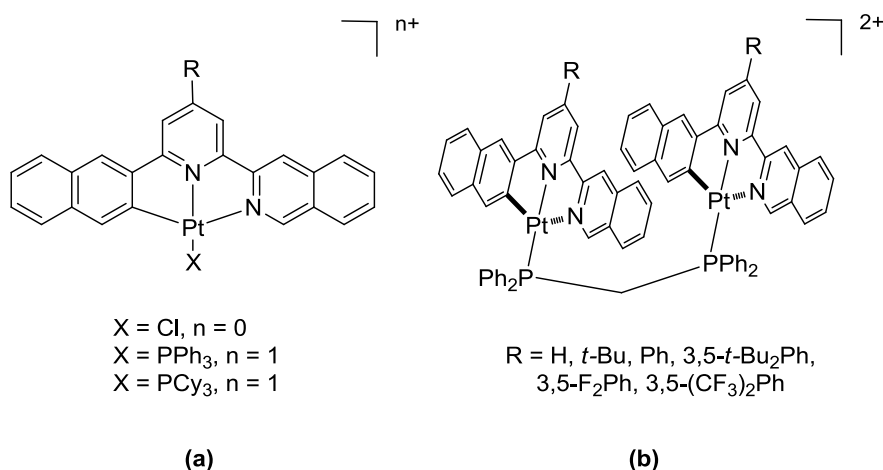


Figura 36. Especies monometálicas y bimetalicas con una mayor conjugación.

Aunque los complejos tridentados de Pt(II) son, en general, insolubles en los disolventes orgánicos comunes, la introducción de los sustituyentes alquilo y alcoxi

¹⁶³ Kui, S. C. F.; Sham, I. H. T.; Cheung, C. C. C.; Ma, C.-W.; Yan, B.; Zhu, N.; Che, C.-M.; Fu, W.-F. *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 417-435.

proporcionó complejos más solubles. Sun y colaboradores incorporaron estos sustituyentes en el ligando tridentado N[^]N[^]C y un ligando auxiliar (*Figura 37*)¹⁶⁴ y obtuvieron complejos que, salvo algunas excepciones, emitían con rendimientos cuánticos del orden de 0.15, valores muy superiores que los de los complejos sin sustituir.¹⁶⁰ Los diferentes tiempos de vida y efectos solvatocrómicos observados hicieron pensar que el grado de mezcla entre estados variaba ampliamente dentro de esta serie de compuestos, aunque la emisión parecía tener su origen en un estado CT triplete en todos los casos. Dado que la variación de las propiedades ópticas no era puramente dependiente de la naturaleza del ligando auxiliar, era probable que, para ambas clases de compuestos, existiera un estado excitado con cierto carácter basado en el ligando tridentado en forma de transiciones LLCT, ILCT o LC.

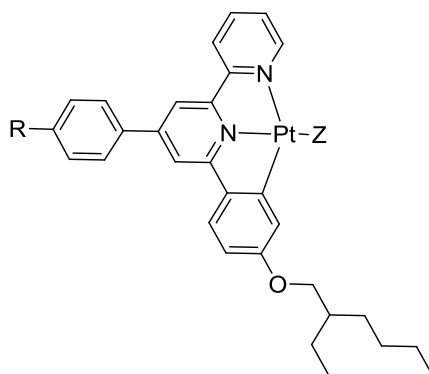


Figura 37. Ejemplo de estructura de complejos sintetizados por Sun y colaboradores, donde R = H o acetiluro y Z = Cl o acetiluro.

Con la idea de aumentar aún más la fuerza del campo ligando, Che y colaboradores introdujeron ligandos acetiluro en complejos ciclometalados N[^]N[^]C de platino que dieron lugar a rendimientos cuánticos en el intervalo de 0.05-0.1 (*Figura 38*).⁶¹ Mediante la modificación del ligando acetiluro y del sustituyente en el ligando tridentado, se obtuvieron $\lambda_{\text{máx}}$ comprendidas entre 550-650 nm. Eisenberg y colaboradores describieron máximos de emisión aproximadamente de 600 nm para los derivados de acetiluro basados en la misma especie Pt(N[^]N[^]C)Z, con un notable desplazamiento hacia el rojo en complejos que contenían grupos éster electroattractores que disminuían la energía del LUMO centrado en el ligando

⁶¹ Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N.; Lee, S.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4958-4971.

¹⁶⁰ Constable, E.; Henney, R.; Leese, T.; Tocher, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 513-515.

¹⁶⁴ Shao, P.; Azenkeng, Y.; Li, A.; Hoffmann, M. R.; Sun, W. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2407-2419.

$N^{\wedge}N^{\wedge}C$.¹⁶⁵ En este trabajo se describieron rendimientos cuánticos comprendidos entre 0.05-0.07 y tiempos de vida de aproximadamente 500-600 ns, atribuidos a una emisión 3MLCT .

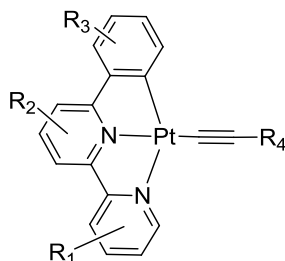


Figura 38. Estructura de los complejos $C^{\wedge}N^{\wedge}N$ de $Pt(II)$ derivados de acetiluro descritos por Che y colaboradores.

2.1.2.2. $Pt(N^{\wedge}C^{\wedge}N)Z$

La investigación en esta clase de compuestos ha resultado ser muy fructífera, dando lugar a emisores intensamente luminosos. De los tres tipos de compuestos que contienen ligandos tridentados ciclometalados que se recogen en esta memoria, el tipo de complejos que se describen en este apartado presenta las mejores propiedades emisoras. El grupo de Williams ha desarrollado un trabajo extenso sobre complejos de $Pt(II)$ con el ligando $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ -dpyb, 1,3-di(2-piridil)benceno. El complejo cabeza de serie $Pt(dpyb)Cl$ (Figura 34b) fue preparado por primera vez por Cárdenas y Echavarren¹⁶⁶, en el año 1999, y posteriormente Williams y colaboradores estudiaron sus propiedades ópticas.¹⁶⁷ La característica más llamativa del complejo $Pt(dpyb)Cl$ era su elevado rendimiento cuántico en comparación con el sistema de coordinación $N^{\wedge}N^{\wedge}C$, siendo más de un orden de magnitud superior al de este último, 0.60 y 0.025, respectivamente.¹⁶⁰ Debido a un desplazamiento de Stokes muy pequeño, un tiempo de vida relativamente largo y la falta de solvatocromismo se concluyó que la fosforescencia se originaba a partir de un estado con un carácter predominantemente $LC\ ^3\pi-\pi^*$. Sin embargo, un trabajo más reciente, que incluía cálculos computacionales

¹⁶⁰ Constable, E.; Henney, R.; Leese, T.; Tocher, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 513-515.

¹⁶⁵ Schneider, J.; Du, P.; Jarosz, P.; Lazarides, T.; Wang, X.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4306-4316.

¹⁶⁶ Cárdenas, D. J.; Echavarren, A. M.; Ramírez de Arellano, M. C. *Organometallics* **1999**, *18*, 3337-3341.

¹⁶⁷ Williams, J. A. G.; Beeby, A.; Davies, E. S.; Weinstein, J. A.; Wilson, C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609-8611.

para este y otros complejos relacionados, proponía la idea de una mezcla LC-MLCT.^{168,169} Los cálculos a nivel DFT dependientes del tiempo (TD-DFT) indicaban una cantidad moderada (25 %) de carácter MLCT $d \rightarrow \pi^*$, que en cierta medida explicaba la intensa luminiscencia observada. También el enlace Pt-C era mucho más corto que en el compuesto $Pt(N^{\wedge}N^{\wedge}C)Cl$, lo que producía un aumento de la energía de los estados de desactivación d-d que limitaba las vías de desactivación no radiativas. El complejo $Pt(dpyb)Cl$ también mostraba la formación de una especie excimérica a concentraciones elevadas.¹⁶⁷

La modificación del sistema $Pt(dpyb)Cl$ mediante la sustitución sistemática de la posición 4 del anillo arilo,^{170,171} dio lugar a una serie de compuestos altamente emisores. Los complejos resultantes mostraron rendimientos cuánticos comprendidos entre 0.30 (sustituyente 4-OMe) y 0.68 (4-Me) y tiempos de vida en el intervalo de 3.0-13.0 μs , con la excepción del derivado 4-tienilo con un $\tau = 20.4 \mu s$. El tiempo de vida aumentaba conforme la emisión máxima disminuía en energía. Esta emisión se desplaza hacia el rojo a medida que la densidad electrónica aumenta en el sustituyente de la posición 4: mesitilo < 2-piridilo < 4-tolilo < 4-bifenilo < 2-tienilo. Los grupos más ricos en electrones, tienilo y bifenilo, producían el mayor desplazamiento hacia el rojo, debido a una mayor energía del HOMO que se encuentra más centrado en el sustituyente, de acuerdo con la optimización a nivel DFT.¹⁷⁰ El desplazamiento de Stokes de la banda de absorción 3LC con respecto a la banda de emisión ($\lambda_{m\acute{a}x}$) mostraba una tendencia progresiva en el mismo sentido, lo que sugería la existencia de un efecto geométrico. Después de la absorción, la mayoría de los sistemas conjugados sufren un reordenamiento torsional para alinear los anillos, aproximándose a una conformación coplanar en el estado excitado, mientras que los ángulos diedros en el estado fundamental son de mayor tamaño.¹⁷⁰ La propiedades fotoluminiscentes del compuesto con el sustituyente 4-dimetilamino diferían significativamente de las del resto de la serie: una amplia emisión desestructurada

¹⁶⁷ Williams, J. A. G.; Beeby, A.; Davies, E. S.; Weinstein, J. A.; Wilson, C. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8609-8611.

¹⁶⁸ Sotoyama, W.; Satoh, T.; Sato, H.; Matsuura, A.; Sawatari, N. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 9760-9766.

¹⁶⁹ Rochester, D. L.; Develay, S.; Zális, S.; Williams, J. A. G. *Dalton Trans.* **2009**, 1728-1741.

¹⁷⁰ Farley, S. J.; Rochester, D. L.; Thompson, A. L.; Howard, J. A. K.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9690-9703.

¹⁷¹ Wang, Z.; Turner, E.; Mahoney, V.; Madakuni, S.; Groy, T.; Li, J. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11276-11286.

desplazada hacia el rojo, una constante de autodesactivación pequeña, el aumento de la sensibilidad a la desactivación por oxígeno y el fuerte solvatocromismo, indicaban un cambio del estado de menor energía ^3LC (como se ve en el resto de esta serie) a uno de carácter predominantemente ILCT.

El grupo de Williams realizó una funcionalización adicional sobre el sistema $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ mediante la incorporación de sustituyentes más grandes, tales como éteres corona, en la posición 4 del arilo.¹⁶⁹ Esta serie de compuestos presentaba rendimientos cuánticos elevados (0.28-0.46), aunque ninguno superó el del complejo patrón ($\Phi_{\text{lum}} = 0.60$). Además de desplazar la emisión hacia el azul, la disustitución en las posiciones 3 y 5 del arilo, con sustituyentes fluoruro o metilo, simultaneada con la introducción de grupos metoxi en los anillos piridilo (*Figura 39*) condujo a una sustancial mejora de los rendimientos cuánticos, con valores que se encontraban entre los más altos descritos hasta ahora.¹⁷² Los rendimientos cuánticos fueron excelentes para la gran mayoría de los complejos, con un valor máximo de 0.87, para el complejo que contiene el ligando 1,3-di((4-metil)-2-piridil)-4,6-difluorobenceno, y valores superiores a 0.80 para los complejos que contienen los ligandos 1,3-di(2-piridil)-4,6-difluorobenceno (0.85) y 1,3-di(2-piridil)-4,6-dimetilbenceno (0.81).

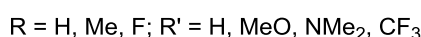
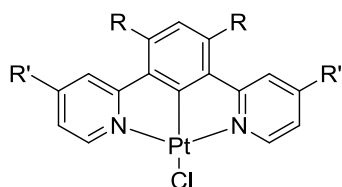


Figura 39. Complejos altamente emisores que contienen el ligando $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ sustituido.

El complejo con el ligando 1,3-di((4-dimetilamino)2-piridil)-4,6-difluorobenceno (*Figura 39*, donde $\text{R} = \text{F}$ y $\text{R}' = \text{NMe}_2$) presentaba una emisión más desplazada hacia el azul, con un valor de $\lambda_{\text{máx}}$ de 455 nm. Este valor es fruto de la naturaleza fuertemente dadora de electrones de los grupos NMe_2 , que elevan la energía del LUMO, mientras que los sustituyentes flúor en el arilo disminuyen la del HOMO, de tal forma que se incrementa la diferencia entre ambos niveles observándose una emisión de mucha

¹⁶⁹ Rochester, D. L.; Develay, S.; Zális, S.; Williams, J. A. G. *Dalton Trans.* **2009**, 1728-1741.

¹⁷² Murphy, L. *Ph.D. thesis*, Durham University, **2010**.

mayor energía (azul). La modificación de la estructura del ligando N[^]C[^]N mediante la sustitución de los anillos piridilo por pirazoles (*Figura 40a*) dio como resultado un rendimiento cuántico menor, pero una emisión más desplazada hacia el azul. El Φ_{lum} para el complejo dipirazolilo sin sustituir fue 0.02 con una $\lambda_{\text{máx}}$ de 453 nm. La intensidad de emisión se puede mejorar mediante la incorporación de sustituyentes voluminosos ricos en electrones o utilizando una unidad de pirazolilo junto con un grupo 2-piridilo dando lugar a un complejo asimétrico (*Figura 40b*, 1-(1-pirazolil)-3-(2-piridil)benceno).¹⁷³ Esta combinación confería una mejora significativa en la luminiscencia, en comparación con la correspondiente especie simétrica, con un rendimiento cuántico de 0.64, mayor que el del compuesto Pt(dpyb)Cl.¹⁶⁷ El desplazamiento hipsocrómico de la emisión, que se desplazada hacia el verde (487 nm), es debido a la desestabilización del LUMO de acuerdo con la naturaleza rica en electrones del pirazol.

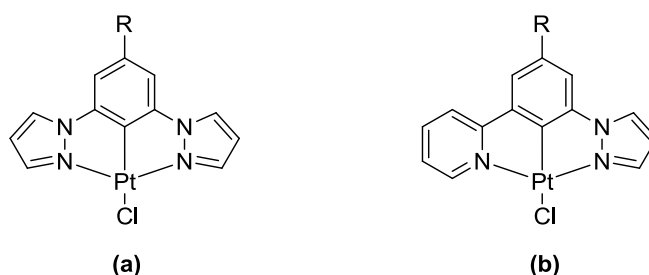


Figura 40. Complejos que contienen pirazol.

2.1.2.3. [Pt(C[^]N[^]C)Z]⁻

Los ligandos que contienen dos átomos de carbono ciclometalados son más difíciles de unir con éxito a un centro de platino y, una vez unidos, tienden a ser más lábiles que los complejos ciclometalados tridentados anteriores. Por esta razón hay relativamente pocos ejemplos de complejos [Pt(C[^]N[^]C)Z]⁻ en comparación con los complejos discutidos anteriormente en esta sección. En el año 1988 von Zelewsky y colaboradores prepararon por primera vez el compuesto cabeza de serie [Pt(dppy)Cl]⁻

¹⁶⁷ Williams, J. A. G.; Beeby, A.; Davies, E. S.; Weinstein, J. A.; Wilson, C. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8609-8611.

¹⁷³ Develay, S.; Blackburn, O.; Thompson, A. L.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11129-11142.

(Figura 34c) con un rendimiento muy bajo.¹⁷⁴ Mediante una doble litiación de la difenilpiridina seguido de la reacción con $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ se obtuvo el complejo deseado con un 1.4 % de rendimiento. Posteriormente Rourke y colaboradores llevaron a cabo la síntesis del complejo a partir de K_2PtCl_4 , pero en lugar de aislar el compuesto deseado, se obtuvo un compuesto bimetalico de platino con átomos de cloro como ligandos puente, similar a los obtenidos en las especies octaédricas (Figura 41a).^{175,176} La ruptura del dímero fue posible mediante la coordinación de dimetilsulfóxido (DMSO) (Figura 41b) y la unión del ligando $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ se verificó mediante el análisis por difracción de rayos X de una estructura cristalina.

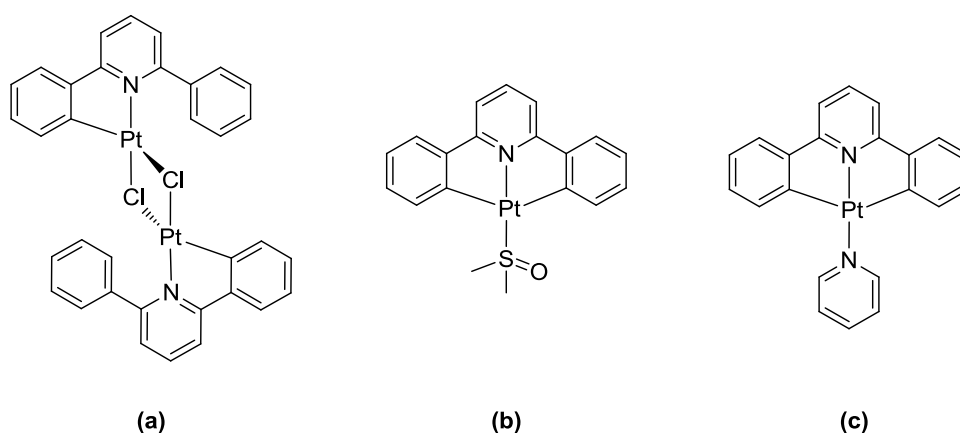


Figura 41. (a) Dímero con ligandos $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$, (b) ruptura mediante la coordinación de DMSO. (c) especie monomérica $\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{py}$.

La especie monomérica de $\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})\text{py}$ (Figura 41c) no emitía a temperatura ambiente, sin embargo a 77 K presentaba una emisión a 482 nm con un tiempo de vida de 20 μs .¹⁷⁷ La sustitución del ligando auxiliar por pirazol o SEt_2 dio lugar a espectros de emisión idénticos, por lo que parecía probable la existencia de orbitales frontera basados en el ligando tridentado y en el metal, con una pequeña participación del ligando auxiliar. Un pequeño desplazamiento del máximo de emisión hacia el rojo respecto al ligando libre, junto con los largos tiempos de vida de aproximadamente 20 μs , sugerían un grado significativo de carácter LC. Por otro lado, los estudios electroquímicos irreversibles centrados en el metal predecían una moderada

¹⁶⁷ Williams, J. A. G.; Beeby, A.; Davies, E. S.; Weinstein, J. A.; Wilson, C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609-8611.

¹⁷⁴ Cornioley-Deuschel, C.; Ward, T.; von Zelewsky, A. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 130-133.

¹⁷⁵ Cave, G.; Alcock, N.; Rourke, J. *Organometallics* **1999**, *18*, 1801-1803.

¹⁷⁶ Cave, G. W. V.; Raston, C. L. *Chem. Commun.* **2000**, 2199-2200.

¹⁷⁷ Maestri, M.; Deuschel-Cornioley, C.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 117-123.

contribución del centro metálico. Todos estos datos condujeron a la asignación de un carácter MLCT combinado con LC. Lalinde y colaboradores llevaron a cabo sustituciones del ligando auxiliar por un fuerte dador acetiluro. Nuevamente, en este caso, no observaron fosforescencia a temperatura ambiente, lo que podría ser debido a los bajos estados d-d.¹⁷⁸ A 77 K se originaba una intensa luminiscencia desde un estado $^3\pi-\pi^*$, observándose la formación de exciméros y de agregados para varios compuestos. Además, aquellos complejos que incorporan un grupo voluminoso en el ligando acetiluro (*t*-Bu o Ph) mostraban dos bandas que fueron atribuidas a la existencia de especies exciméricas y a la formación de agregados a concentraciones elevadas.¹⁷⁸

Che y colaboradores han descrito muy recientemente una serie de compuestos $(R'C^N^C R'')Pt(L)$ ($L = DMSO, C\equiv N-Ar$) (Figura 42) donde se lleva a cabo la sustitución de los anillos arilo del ligando 2,6-difenilpiridina (C^N^C) por grupos carbazol, fluoreno y tiofeno.¹⁷⁹ Esta modificación en el ligando tridentado C^N^C ha conducido a una gran mejora en las propiedades luminiscentes, atribuidas a un estado excitado con carácter $^3MLCT/^3IL$. Los complejos así preparados emitían en disolución a temperatura ambiente con λ_{max} comprendidas entre 564-619 nm y rendimientos cuánticos en el intervalo de 0.02-0.26.

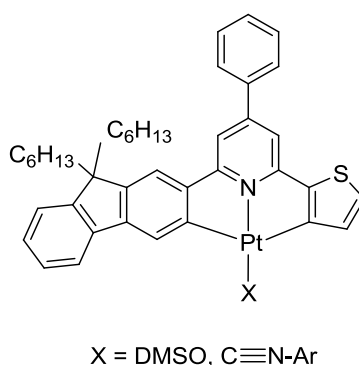


Figura 42. Complejo C^N^C que contiene fluoreno y tiofeno descrito por Che y colaboradores.

¹⁷⁸ Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Torroba, J. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9919-9930.

¹⁷⁹ Kui, S. C. F.; Hung, F.-F.; Lai, S.-L.; Yuen, M.-Y.; Kwok, C.-C.; Low, K.-H.; Chui, S. S.-Y.; Che, C.-M. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 96-109.

2.1.3. Estudios computacionales de complejos ciclometalados de Pt(II)

En resumen, los complejos $Pt(N^{\wedge}N^{\wedge}C)Z$ combinan las propiedades π -aceptoras de la bpy con un efecto dador de campo fuerte del carbono ciclometalado, de manera que la emisión resultante se produce principalmente a partir de un estado 3MLCT . Los complejos de la forma $Pt(N^{\wedge}C^{\wedge}N)Z$ muestran un amplio intervalo de eficiencias fosforescentes que se extienden hasta rendimientos cuánticos muy elevados y tienden a emitir desde un estado predominantemente $LC\ ^3\pi-\pi^*$, con perturbaciones $MLCT$. Las constantes de velocidad de los procesos radiativos y no radiativos dependen del grado de mezcla de los estados excitados. Las propiedades luminiscentes de los complejos $Pt(C^{\wedge}N^{\wedge}C)Y$ se asemejan a las de los complejos con el ligando $N^{\wedge}C^{\wedge}N$, basadas en un estado emisor $LC\ ^3\pi-\pi^*$ perturbado por el metal, pero normalmente solo emiten a baja temperatura.

Che llevó a cabo un estudio computacional detallado para investigar las posibles razones de las diferentes eficiencias observadas para los tres tipos de complejos ciclometalados discutidos anteriormente.¹⁸⁰ Se estudiaron cinco complejos representativos, $Pt(N^{\wedge}N^{\wedge}C)Cl$, $Pt(N^{\wedge}C^{\wedge}N)Cl$ y $Pt(C^{\wedge}N^{\wedge}C)C\equiv NR$, con grupos 2-piridilo o 3-isoquinolilo (Figura 43). La luminiscencia a temperatura ambiente de estos cinco compuestos se encontraba en el intervalo de eficiencias para sistemas similares. Los complejos (a) $Pt(dpyb)Cl$ y (d) $Pt(Npqpy)Cl$ son fuertemente emisores,^{163,170} (b) $Pt(Phbpy)Cl$ ¹⁶¹ y (e) $Pt(dNppy)CN-Ph$ ¹⁸⁰ presentan una débil emisión (para el compuesto (e) se describió un rendimiento cuántico de 0.0023 a temperatura ambiente en CH_2Cl_2), mientras que (c) $Pt(dPhpy)CN-Ph$ no emite.⁶² Es necesario tener en cuenta una combinación de efectos para explicar las diferencias entre las propiedades luminiscentes. La consideración de cualquier factor influyente por separado, como el desdoblamiento d-d o el acoplamiento espín-órbita, no permite ofrecer una explicación satisfactoria para las observaciones experimentales.

⁶² Lu, W.; Chan, M.; Cheung, K.; Che, C. *Organometallics* **2001**, 20, 2477-2486.

¹⁶¹ Lai, S.-W.; M. Chan, C.-W.; Cheung, T.-C.; Peng, S.-M.; Che, C.-M. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4046-4055.

¹⁶³ Kui, S. C. F.; Sham, I. H. T.; Cheung, C. C. C.; Ma, C.-W.; Yan, B.; Zhu, N.; Che, C.-M.; Fu, W.-F. *Chem.-Eur. J.* **2007**, 13, 417-435.

¹⁷⁰ Farley, S. J.; Rochester, D. L.; Thompson, A. L.; Howard, J. A. K.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9690-9703.

¹⁸⁰ Tong, G.; Che, C. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7225-7237.

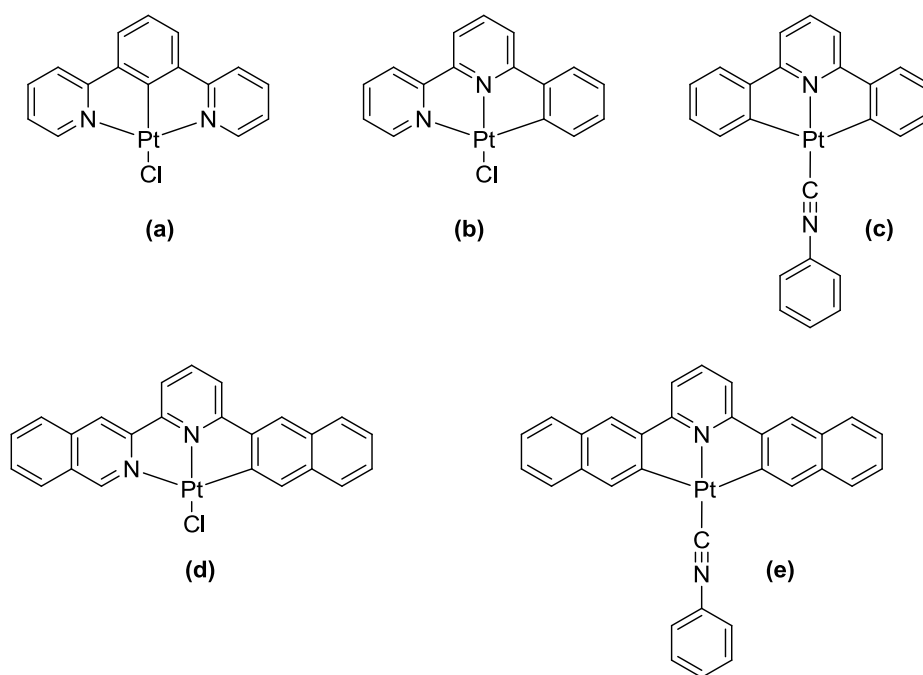


Figura 43. Compuestos ciclometalados investigados en un estudio teórico por Che y Tong.

Así, la diferencia de energía entre los dos orbitales d ocupados de mayor energía en los estados S_0 y T_1 , Δd_{occ} , desempeña un papel clave para una emisión eficiente. Un Δd_{occ} menor da lugar a una mayor constante de velocidad radiativa, k_r .^{1,181} El desdoblamiento entre el orbital d ocupado de mayor energía y el orbital d desocupado de menor energía, Δd^* , también tiene un efecto sobre la constante de velocidad radiativa: los compuestos con un gran desdoblamiento Δd^* tienden a mostrar mayores constantes de velocidad radiativas. Es necesario llegar a un compromiso para este parámetro, es preferible elevar las energías de los estados desactivantes d-d MC a niveles inaccesibles térmicamente con un gran desdoblamiento Δd^* , pero un fuerte acoplamiento espín-órbita entre los estados excitados S_n y T_m requiere que dichos estados se encuentren próximos en energía. Los compuestos (b) y (c) tienen el mayor Δd_{occ} y el menor Δd^* , de acuerdo con la falta de emisión observada. Sin embargo, el comportamiento luminiscente de (e) se puede considerar una anomalía atendiendo únicamente a que su valor Δd^* es más grande que el de (a) y (d). Este hecho estaría indicando que otros factores también juegan un papel relevante. El grado de acoplamiento espín-órbita entre el estado triplete T_1 y los

¹ Yersin, H.; Finkenzeller, W. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

¹⁸¹ Rausch, A. F.; Homeier, H. H. H.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *Proc. SPIE* **2007**, p. 66550F.

estados singlete de menor energía es mayor para (a) y (d), mientras que en (b), (c) y (e) el acoplamiento de T_1 solo puede ocurrir con estados singletes de elevada energía, con un pequeño coeficiente de acoplamiento espín-órbita y una emisión fosforescente menos eficiente.¹⁸⁰ Tras el proceso de excitación, los complejos con el ligando $C^N^N^C$ presentan una mayor distorsión estructural que los complejos con los ligandos $N^N^N^C$ y $N^C^N^N$, lo que produce una disminución del parámetro $\Delta d d^*$, aumentando el decaimiento no radiativo.

2.1.4. Complejos de Pt(II) que contienen anillos quelatos de seis miembros

Un método adicional para mejorar las propiedades ópticas de los complejos de metales de transición, mediante el aumento de la fuerza del campo ligando, es el uso de ligandos que proporcionen una geometría más adecuada en torno al centro metálico que la observada para la tpy y los ligandos relacionados, para los cuales el ángulo delimitado por los átomos dadores laterales tiene un valor aproximado de 160° de acuerdo con una geometría pseudo plano-cuadrada.^{147,182} Como se discutió en la sección 1.1, los ligandos polipiridínicos se pueden unir a un centro metálico mediante la formación de un anillo quelato de seis miembros, en lugar del quelato tradicional de cinco miembros observado en la mayoría de los complejos metálicos del grupo del platino. El quelato de seis miembros conduce a una disminución de la tensión del anillo, dando lugar a un mayor solapamiento orbital y una menor interacción entre los estados emisores MLCT y los estados no emisores MC. McMillin y Thummel demostraron que el ligando 2-(8-quinolil)-1,10-fenantrolina se unía al centro de Pt(II) formando un anillo quelato de cinco miembros y otro de seis miembros (*Figura 44a*).¹⁸³ La geometría sobre el metal era significativamente diferente a la del complejo $[Pt(tpy)Cl]ClO_4$: el ángulo N-Pt-N para el complejo basado en la fenantrolina era de 174.8° ,¹⁸³ mientras que para el complejo basado en la tpy es de 163.5° .¹⁴⁷ Como

¹⁴⁷ Bailey, J. A.; Hill, M. G.; Marsh, R. E.; Miskowski, V. M.; Schaefer, W. P.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4591-4599.

¹⁸⁰ Tong, G.; Che, C. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 7225-7237.

¹⁸² Yip, H.-K.; Cheng, L.-K.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2933-2938.

¹⁸³ Hu, Y.; Wilson, M.; Zong, R.; Bonnefous, C.; McMillin, D.; Thummel, R. *Dalton Trans.* **2004**, 354-358.

consecuencia el derivado de fenantrolina mostraba emisión en disolución a temperatura ambiente ($\Phi_{\text{lum}} = 0.002$, $\tau = 310$ ns en CH_2Cl_2).

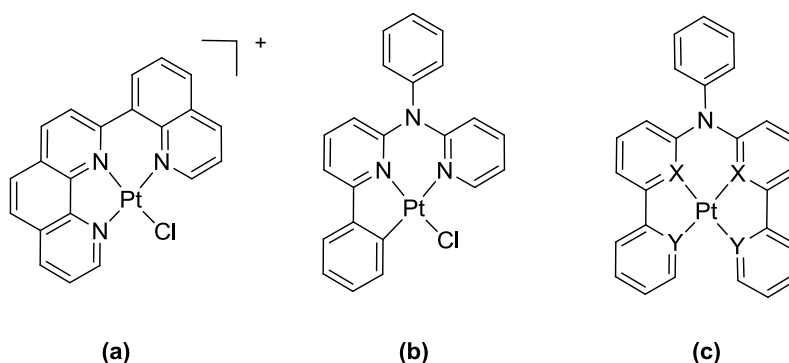


Figura 44. Complejos de Pt(II) con quelatos de seis miembros. En el compuesto (c) X e Y = C y N, o N y C.

Hou y colaboradores continuaron la investigación sobre la optimización de la geometría para disminuir la tensión del anillo, describiendo una serie de metalaciclos de cinco y seis miembros basados en un ligando coordinante de tipo $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ (Figura 44b).¹⁸⁴ Los complejos con ligandos cloruro prácticamente no emitían a temperatura ambiente. A diferencia de estos, los complejos con ligandos acetiluro (Figura 45b) mostraban una gran mejora en las propiedades luminiscentes a temperatura ambiente, en comparación con los complejos basados en el ligando $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ de cinco miembros discutido anteriormente (sección 2.1.2.1). A modo de ejemplo, se puede comparar el complejo con el ligando coordinante $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ de cinco miembros $\text{Pt}(\text{Phbpy})(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{Figura 45a})$ ⁶¹ y el complejo quelato de seis miembros (Figura 45b). Los rendimientos cuánticos para estos dos complejos son 0.04 y 0.56, respectivamente, con un incremento del tiempo de vida de 0.4 a 9.2 μs . Dado que la rigidez de los sistemas no es significativamente diferente, se sugirió que el aumento de la luminiscencia en el quelato de seis miembros podría deberse a la presencia de un ángulo de quelación más favorable para una geometría plano-cuadrada (174 °). La emisión de dicho complejo se asignó a un estado LC con mezcla MLCT.¹⁸⁴ El mismo grupo también estudió una variedad de ligandos tetradentados sobre platino y consiguió preparar una estructura quelato de cinco-seis-cinco miembros (Figura 44c).

⁶¹ Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N.; Lee, S.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4958-4971.

¹⁸⁴ Ravindranathan, D.; Vezzu, D. A. K.; Bartolotti, L.; Boyle, P. D.; Huo, S. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8922-8928.

Los complejos con coordinaciones $N^{\wedge}C^{\wedge}C^{\wedge}N$ y $C^{\wedge}N^{\wedge}N^{\wedge}C$ mostraban excelentes rendimientos cuánticos (0.14 - 0.75) atribuidos a un estado excitado resultado de la mezcla de carácter LC con MLCT y LLCT como consecuencia de la ciclometalación de dos carbonos.¹⁸⁵

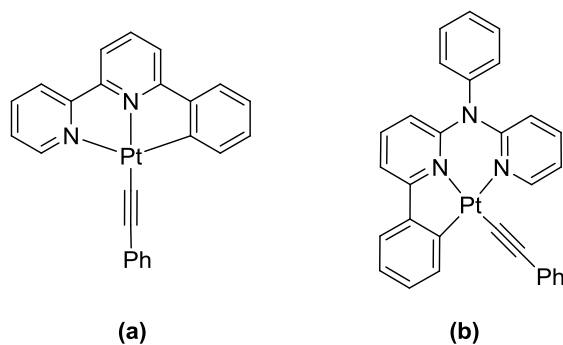


Figura 45. Comparación de complejos quelatos en complejos de Pt(II) con el ligando $N^{\wedge}N^{\wedge}N^{\wedge}C$: (a) quelato de cinco miembros ($\Phi_{lum} = 0.04$) y (b) quelato de seis miembros ($\Phi_{lum} = 0.56$).

Che y colaboradores adoptaron esta estrategia para la síntesis de una serie de compuestos de platino basados en el ligando bis(2-piridilimino)isoindolina (BPI), que actúa como un dador aniónico $N^{\wedge}N^{\wedge}N$ a través del indol central.¹⁸⁶ Los complejos contienen dos anillos quelatos de seis miembros (Figura 46a), con una geometría plano-cuadrada aproximada y ángulos de quelación N-Pt-N de 172-176 °. Diez de los once compuestos preparados mostraban emisión en disolución a temperatura ambiente, con rendimientos cuánticos en el intervalo de 0.0003 a 0.038 y tiempos de vida desde <0.01 a 4.31 μ s. Esta emisión se asignó principalmente a un estado triplete $^3\pi-\pi^*$ mezclado con transiciones MLCT, de acuerdo con cálculos DFT. Cuando los complejos contenían un ligando *N*-heterocíclico (*N*-het), como piridina en lugar de cloruro, se introduce un componente LLCT $\pi(N\text{-het}) \rightarrow \pi^*(BPI)$ produciéndose un desplazamiento en la emisión de acuerdo con la naturaleza electrónica de los sustituyentes de ligando BPI (Figuras 46b y 46c). Los sustituyentes aceptores de electrones inducían un desplazamiento de la emisión hacia el azul debido a la estabilización del HOMO; ocurriendo lo contrario cuando se trataba de sustituyentes dadores de electrones.¹⁸⁶ La funcionalización del ligando BPI y la incorporación de un ligando *N*-heterocíclico en la cuarta posición de coordinación daba lugar a distorsiones

¹⁸⁵ Vezzu, D. A. K.; Deaton, J. C.; Jones, J. S.; Bartolotti, L.; Harris, C. F.; Marchetti, A. P.; Kondakova, M.; Pike, R. D.; Huo, S. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5107-5119.

¹⁸⁶ Wen, H.-M.; Wu, Y.-H.; Fan, Y.; Zhang, L.-Y.; Chen, C.-N.; Chen, Z.-N. *Inorg. Chem.* **2010**, 2210-2221.

leves en la geometría, con ángulos de quelación aproximados de 170° .¹⁸⁷ Las propiedades luminiscentes de estos últimos complejos eran comparables con la primera serie de complejos con el ligando BPI: $\Phi_{\text{lum}} = 0.00031\text{-}0.026$ y $\tau = 0.05 - 2.98 \mu\text{s}$. Thompson y colaboradores continuaron el estudio sobre compuestos de platino basados en el ligando BPI mediante el análisis del efecto producido por la fusión de anillos aromáticos¹⁸⁸ en los procesos de absorción y emisión. Dependiendo de la posición donde se introducían los anillos fusionados, se podía lograr un desplazamiento de la emisión hacia el azul o hacia el rojo. Además, los cálculos a nivel DFT sirvieron para esclarecer las propiedades electrónicas de estos complejos.

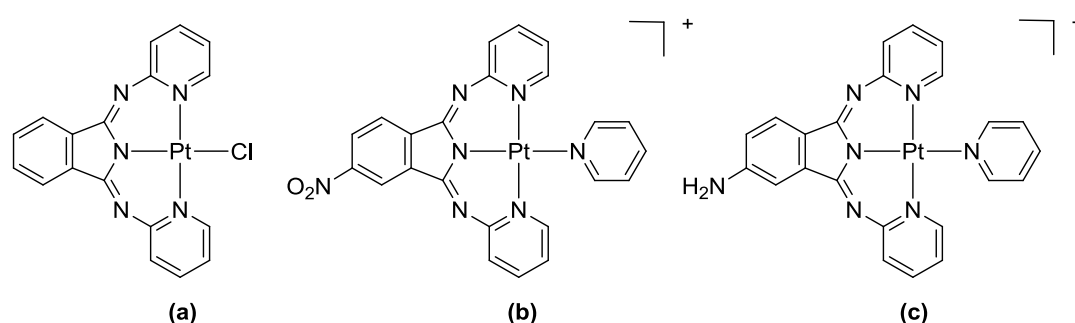


Figura 46. Complejos de Pt(II) con ligando de tipo isoindolina que forman anillos quelatos de seis miembros.

2.2. Complejos de Au(III) con ligandos polipiridínicos y porfirínicos

A diferencia de las especies de Pt(II), hay un número mucho menor de especies de Au(III) que muestren una luminiscencia apreciable, a pesar de que los dos iones metálicos son isoelectrónicos. En este sentido, cabe destacar una revisión sobre las propiedades ópticas y fotoquímicas de Au(I) y Au(III), realizada por Yam y Cheng en el año 2007¹⁸⁹. Desde entonces se han multiplicado los estudios, particularmente en el campo de los complejos ciclometalados de Au(III), dando lugar a resultados prometedores.¹⁹⁰

¹⁸⁷ Wen, H.-M.; Wu, Y.-H.; Xu, L.-J.; Zhang, L.-Y.; Chen, C.-N.; Chen, Z.-N. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 6929-6938.

¹⁸⁸ Hanson, K. Roskop, L.; Djurovich, P.; Zahariev, F.; Gordon, M.; Thompson, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16247-16255.

¹⁸⁹ Yam, V. W.-W.; Cheng, E.C.C. *Top. Curr. Chem.*, Springer-Verlag, Berlin, **2007**, 281, 269-309.

¹⁹⁰ Bronner, C.; Wenger, S. O. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 12409-12420.

Una conclusión que se puede extraer de los trabajos realizados en esta línea hasta el día de hoy es que la mayoría de los complejos no ciclometalados de Au(III) no emiten en disolución a temperatura ambiente.¹⁹¹ Un ejemplo representativo es el complejo $[\text{Au}(\text{bpy})\text{Cl}_2]^+$ (Figura 47a) que emite en estado sólido, pero no en disolución.¹⁹² Esta misma observación se hizo para las especies isoelectrónicas $[\text{Pt}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ y para otros complejos plano-cuadrados $[\text{Au}(\alpha\text{-diimina})\text{Cl}_2]^+$.¹⁹³ Sin embargo, cuando los ligandos cloruro del complejo $[\text{Au}(\text{bpy})\text{Cl}_2]^+$ fueron sustituidos por ligandos mesitilo, el complejo resultante (Figura 47b) resultó luminiscente en MeCN a temperatura ambiente.¹⁹² La falta de emisión del complejo $[\text{Au}(\text{bpy})\text{Cl}_2]^+$ y sus análogos es consecuencia de la proximidad en energía de los estados desactivantes d-d a los estados emisores IL y MLCT.¹⁹³ Los ligandos mesitilo son σ -dadores fuertes, que originan un aumento de la intensidad del campo ligando, que a su vez disminuye la población térmica de los estados d-d no emisores.

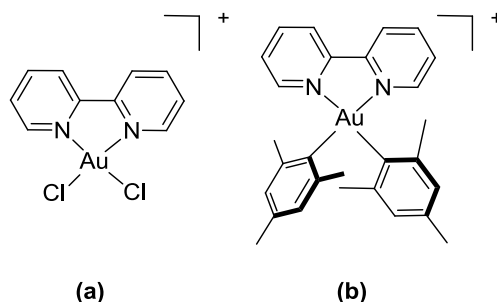


Figura 47. Complejos de Au(III) con ligandos diimina.

Se han realizado observaciones similares para sistemas de Au(III) con ligandos porfirina (Figura 48a) que, contrariamente a otras metaloporfirinas, son no luminiscentes en disolución a temperatura ambiente.^{194,195} Se ha detectado fosforescencia a temperaturas inferiores a 200 K, con tiempos de vida del orden de 50-200 μs y rendimientos cuánticos de alrededor de 0.005. A temperatura ambiente, el ISC desde el estado excitado singlete al correspondiente estado triplete se produce en menos de un picrosegundo y la desactivación no radiativa de este último se lleva a cabo

¹⁹¹ Vogler, A.; Kunkely, H. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 489-507.

¹⁹² Yam, Choi, V. W.-W.; S. W.-K.; Lai, T.-F.; Lee, W.-K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1001-1002.

¹⁹³ Connick, W. B.; Miskowski, V. M.; Houlding, V. H.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2585-2592.

¹⁹⁴ Antipas, A.; Dolphin, D.; Gouterman, M.; Johnson, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7705-7709.

¹⁹⁵ Eng, M. P.; Ljungdahl, T.; Andréasson, J.; Mårtensson, J.; Albinsson, B. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 1776-1784.

aproximadamente en un nanosegundo, lo que sugiere la implicación de estados de transferencia de carga ligando-metal (LMCT) en los procesos de desactivación de la emisión.

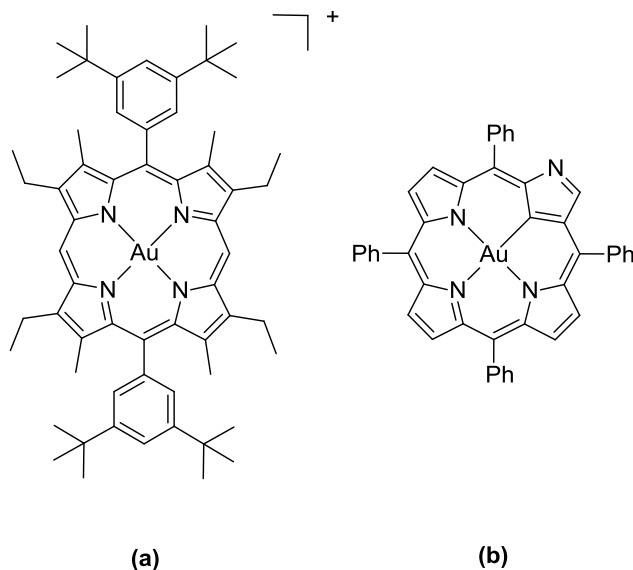


Figura 48. Complejos de Au(III) con ligandos porfirina.

En un estudio reciente se ha descrito un complejo de Au(III) con el ligando tetrafenilporfirina en el que uno de los anillos de pirrol está ligado al centro metálico mediante un átomo de carbono (*Figura 48b*).¹⁹⁶ Este complejo emitía en disolución a temperatura ambiente con un rendimiento cuántico de luminiscencia del orden de $2 \cdot 10^{-4}$ y un tiempo de vida del orden de nanosegundos. A pesar de su corta vida, esta emisión se asignó como fosforescente debido a su gran desplazamiento de Stokes (aproximadamente 3000 cm^{-1}). La comparación de la porfirina común (a) y su análogo organometálico (b) muestra que la presencia de un ligando con un átomo fuertemente dador σ es beneficioso para las propiedades luminiscentes de las especies de Au(III).

Muchos complejos plano-cuadrados d^8 son inestables y presentan distorsiones estructurales, que conducen a una disminución de la simetría de D_{4h} a D_{2d} ,¹⁹⁷ facilitando el acceso a los estados de desactivación no radiativa.¹⁹⁸ Una estrategia común para evitar este problema es el uso de ligandos tridentados en lugar de

¹⁹⁶ Toganoh, M.; Niino, T.; Furuta, H. *Chem. Commun.* **2008**, 4070-4072.

¹⁹⁷ Ballhausen, C. J.; Bjerrum, N.; Dingle, R.; Eriks, K.; Hare, C. R. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 514-518.

¹⁹⁸ Andrews, L. J. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 3203-3209.

bidentados.¹⁹⁹ El complejo con el ligando 4'-(4-metoxifenil)tpy es uno de los pocos complejos polipiridínicos de Au(III) (*Figura 49a*) que emite en disolución a temperatura ambiente.²⁰⁰ El origen de la emisión se asigna a un estado IL con una $\lambda_{\text{máx}}$ de 480 nm y con un tiempo de vida de 0.25 μs . Su análogo ciclometalado (*Figura 49b*) emite a una longitud de onda mayor (530 nm) con un tiempo de vida de casi el doble.

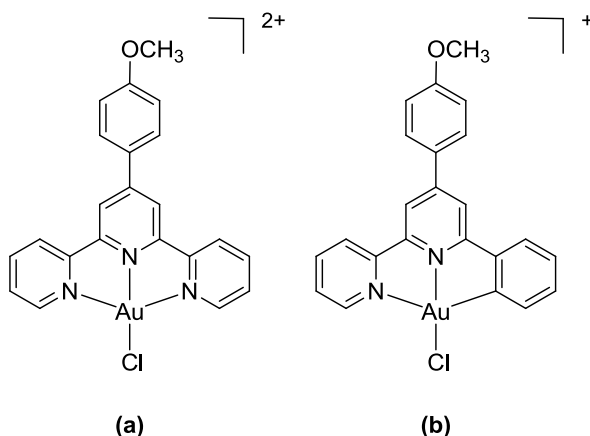


Figura 49. Complejos de Au(III) con ligandos tridentados polipiridínicos.

De acuerdo con estas observaciones, existen dos parámetros de control claves para la obtención de complejos plano-cuadrados de Au(III) luminiscentes: la fuerza del campo ligando y la rigidez de los ligandos quelantes.

2.3. Complejos ciclometalados de Au(III)

2.3.1. Complejos con ligandos bidentados C^N

En el transcurso de su investigación sobre complejos tiolato de Pt(II), Eisenberg y colaboradores también describieron complejos tiolato de Au(III) con 2-ppyH como ligando bidentado ciclometalado.²⁰¹ El complejo [Au(C^N)(ditiolato)] (*Figura 50b*) se obtuvo, a partir del complejo precursor Au(C^N)Cl₂ (*Figura 50a*), como una mezcla de las formas *cisoide* y *transoide*. El complejo no mostraba emisión en disolución a temperatura ambiente ni a 77 K. Esta observación resultaba algo sorprendente debido a que el complejo [Pt(diimina)(ditiolato)] sí era luminiscente en estas condiciones. En

¹⁹⁹ Williams, J. A. G. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1783-1801.

²⁰⁰ Liu, H.-Q.; Cheung, T.-C.; Peng, S.-M.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1787-1788.

²⁰¹ Mansour, M. A.; Lachicotte, R. J.; Gysling, H. J.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4625-4632.

los complejos de platino, el estado excitado más bajo en energía implica una transición electrónica desde un orbital con participación del metal y del ligando ditiolato a un orbital π^* de la diimina. La ausencia de emisión en el complejo de ditiolato de Au(III) sugería que la naturaleza del estado excitado más bajo en energía era diferente en este caso. La baja energía de los estados d-d y LMCT se ha propuesto como posible causa de la desactivación de la emisión, pero en este punto la estructura electrónica del complejo $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{ditiolato})]$ y de los compuestos relacionados de Au(III) no se entiende suficientemente bien como para permitir establecer una conclusión definitiva.

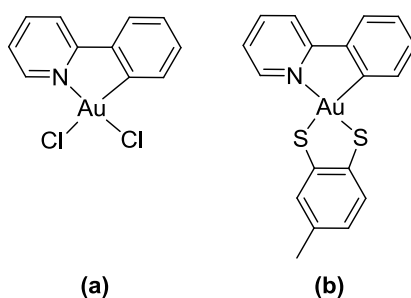


Figura 50. Complejos de Au(III) con ligandos bidentados $\text{C}^{\wedge}\text{N}$.

Recientemente, Venkatesan y colaboradores han empleado el complejo $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_2]$ como precursor para la síntesis de varios complejos neutros de Au(III) (Figura 51), que han mostrado luminiscencia en disolución a temperatura ambiente y a 77 K²⁰² (matriz congelada) en todos los casos. Una emisión estructurada con tiempos de vida comprendidos entre 0.33 y 4.41 μs a temperatura ambiente indican que la emisión se origina a partir de un estado ^3IL perturbado por el metal.

²⁰² Garg, J. A.; Blacque, O.; Fox, T.; Venkatesan, K. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11463-11472.

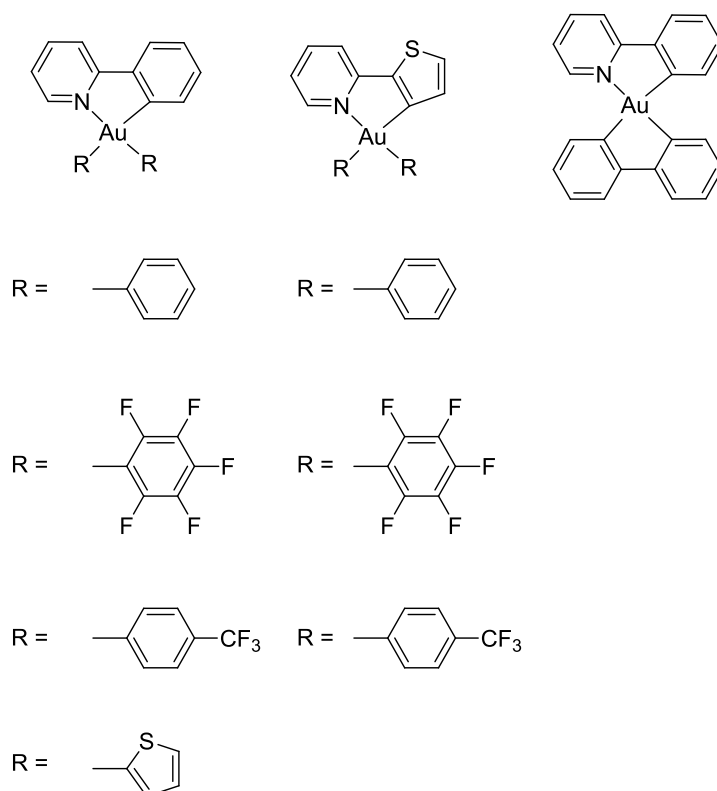


Figura 51. Complejos neutros de Au(III) sintetizados por Venkatesan y colaboradores.

Tras la sustitución del ligando 2-ppyH por el ligando 2-(2-tienil)piridina, la emisión se desplaza a energías menores alrededor de 2000 cm^{-1} .²⁰² Curiosamente, este desplazamiento hacia el rojo no va acompañado de una disminución del tiempo de vida ni del rendimiento cuántico, contrariamente a lo esperado para metales d^6 con ligandos diimina²⁰³ de acuerdo con la ley denominada *energy-gap law*. Cálculos a nivel DFT muestran que los orbitales frontera están centrados en el ligando ciclometalado (C^N) y asignan la emisión a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$. En estos complejos la fluoración de los ligandos auxiliares ha tenido un impacto mucho mayor sobre la estabilidad química que sobre sus propiedades ópticas: los complejos con ligandos perfluorados dan lugar a complejos estables, a diferencia de otros complejos que mostraron signos de descomposición en el tiempo.

De nuevo a partir del complejo $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_2]$, Yam y colaboradores sintetizaron una serie de compuestos de Au(III) derivados de acetiluro que exhibían propiedades

²⁰² Garg, J. A.; Blacque, O.; Fox, T.; Venkatesan, K. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11463-11472.

²⁰³ Caspar, J. V.; Kober, E.M.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 630-632.

luminiscentes favorables (*Figura 52a*).²⁰⁴ Los complejos con sustituyentes OCH_3 y C_2H_5 en el ligando fenilacetileno mostraban una $\lambda_{\text{máx}} = 492 \text{ nm}$, asignada a una luminiscencia ^3IL en función de los mismo argumentos que para los complejos descritos por Venkatesan y colaboradores. En el complejo con el sustituyente amino, rico en electrones, la $\lambda_{\text{máx}}$ se desplaza hacia el rojo con una $\lambda_{\text{máx}} = 613 \text{ nm}$. Dicho complejo presentaba un espectro de emisión amplio y desestructurado que se atribuyó a un estado de transferencia de carga ligando-ligando, LLCT, implicando una transición electrónica desde el ligando 4-aminofenilacetileno a un orbital π^* de la ppy.

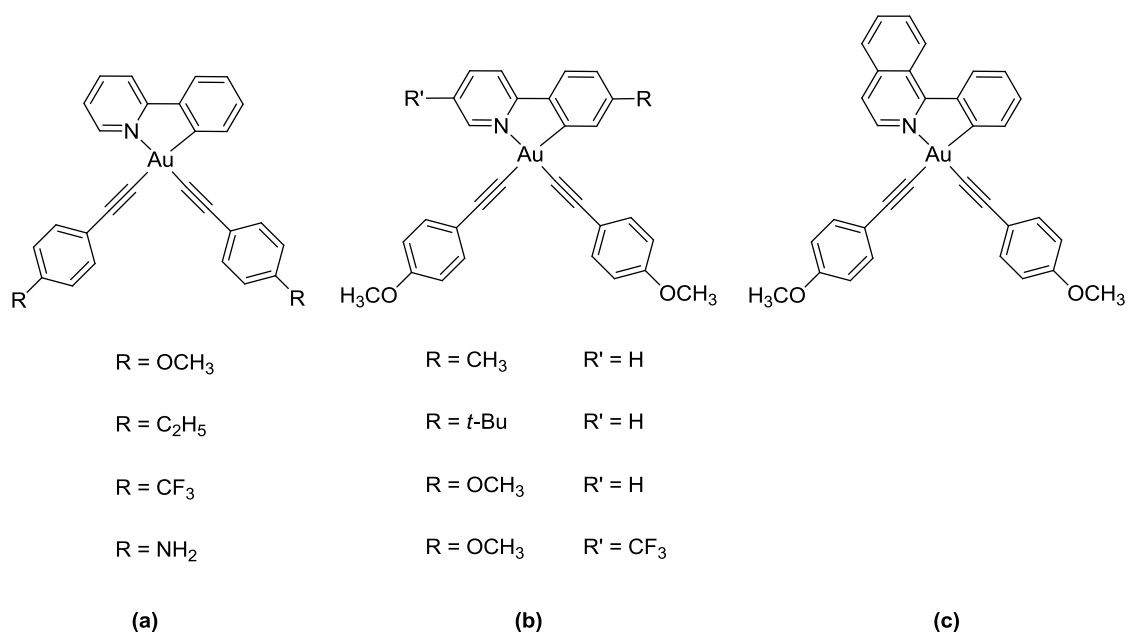


Figura 52. Complejos $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ de $\text{Au}(\text{III})$ derivados de acetiluro sintetizados por Yam y colaboradores.

La emisión también se puede modificar a través de la incorporación de sustituyentes en el ligando $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ (*Figura 52b*).²⁰⁴ Podemos observar un desplazamiento hacia el rojo mediante la incorporación de sustituyentes ricos en electrones en el anillo arilo del ligando ciclometalado, debido a una diferencia energía menor entre el HOMO-LUMO. La incorporación de grupos aceptores en el anillo de piridina del ligando $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ tiene cualitativamente el mismo efecto. La sustitución del anillo de piridina en el ligando ciclometalado por un grupo isoquinolina (*Figura 52c*) también implica un desplazamiento de la emisión hacia el rojo, reflejando el aumento de la deslocalización π extendida en los sistemas aromáticos más grandes.²⁰⁴

²⁰⁴ Au, V. K.-M.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N.; Yam, V.W.-W. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 130-142.

2.3.2. Complejos con ligandos tridentados N[^]N[^]C y C[^]N[^]C

En el año 1994, Che y colaboradores llevaron a cabo uno de los primeros estudios sobre complejos ciclotmetalados de Au(III) con ligandos tridentados.²⁰⁵ En este trabajo el complejo $[Au(C^N^N-dpp)Cl]^+$ (Figura 53), donde C[^]N[^]N se refiere a la 2,9-difenil-1,10-fenantrolina (dpp), emitía en disolución a temperatura ambiente. La observación de una progresión vibracional en el espectro de emisión, el desplazamiento de Stokes y el tiempo de vida de luminiscencia (0.5 μ s) condujeron de nuevo a establecer un estado ³IL perturbado por el metal como el estado excitado de menor energía.

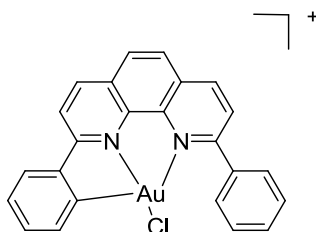


Figura 53. $[Au(C^N^N-dpp)Cl]^+$.

Más tarde, en el año 1998,²⁰⁶ este mismo grupo de investigación describió los primeros complejos de Au(III) con el ligando tridentado 2,6-difenilpiridina. Se sintetizó el complejo cabeza de serie Au(dppy)Cl (Figura 54) y otros tres complejos mononucleares con el mismo ligando C[^]N[^]C que mostraron luminiscencia a 77 K pero no a temperatura ambiente. La comparación de los espectros de emisión con los del ligando 2,6-difenilpiridina libre indicaba que la emisión a baja temperatura se debe a un estado ³IL perturbado por el metal y la observación de una estructura vibracional fina en intervalos regulares de energía de 1100-1300 cm^{-1} apoyaba esta interpretación.

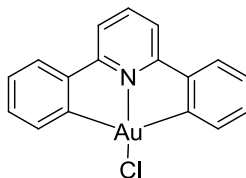


Figura 54. Complejo cabeza de serie Au(dppy)Cl.

²⁰⁵ Chan, C.-W.; Wong, W.-T.; Che, C.-M. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1266-1272.

²⁰⁶ Wong, K.-H.; Cheung, K.-K.; Chan, M. C.-W.; Che, C.-M. *Organometallics* **1998**, *17*, 3505-3511.

Yam y colaboradores han estudiado recientemente una serie de complejos organometálicos de Au(III) con ligandos tridentados C^NC y carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) como ligandos auxiliares.²⁰⁷ En términos de estructura electrónica y química de coordinación del metal, los ligandos NHC son similares a las fosfinas terciarias (PR₃), aún así, contrariamente a los compuestos [Au(C^NC)PPh₃]⁺ que eran luminiscentes solo a temperaturas criogénicas, los complejos con ligandos NHC eran todos luminiscentes en disolución a temperatura ambiente (*Figura 55*).

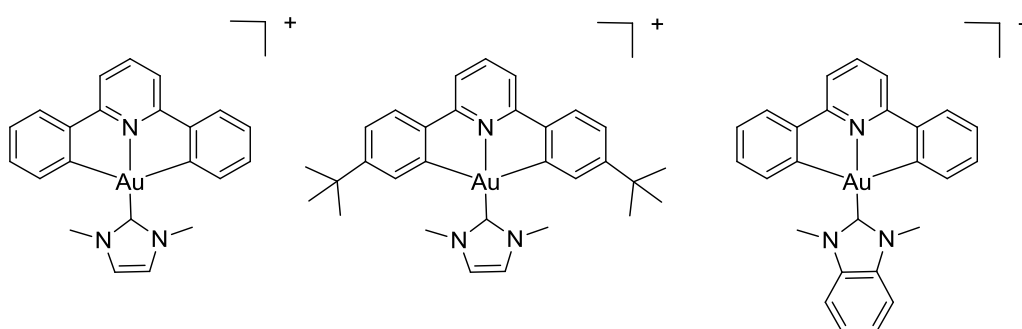


Figura 55. Complejos de Au(III) con quelatos C^NC y carbenos *N*-heterocíclicos publicados por Yam y colaboradores.

La emisión de estos compuestos era en gran medida insensible a la naturaleza del ligando NHC y mostraba una progresión vibracional a 1200-1300 cm⁻¹. Esto, combinado con grandes desplazamientos de Stokes y tiempos de vida de luminiscencia del orden de microsegundos, indicaba que la emisión se originaba a partir de un estado excitado ³IL perturbado por el metal. Dado que el complejo patrón [Au(C^NC)Cl] no emitía en las mismas condiciones,²⁰⁶ se concluyó que la incorporación de ligandos carbeno fuertemente dadores σ podía tener una influencia beneficiosa en las propiedades fotoluminiscentes, probablemente debido al aumento de la energía de los estados excitados d-d. El mismo grupo también estudió varios complejos dinucleares (*Figura 56*) que presentaban emisiones máximas a mayores longitudes de onda (~ 10 nm) en comparación con sus análogos mononucleares.²⁰⁷ Además, se observó que, en estado sólido, los complejos que presentaban una pequeña separación entre los ligandos C^NC daban lugar a interacciones de apilamiento π - π .

²⁰⁶ Wong, K.-H.; Cheung, K.-K.; Chan, M. C.-W.; Che, C.-M. *Organometallics* **1998**, *17*, 3505-3511.

²⁰⁷ Au, V. K.-M.; Wong, K. M.-C.; Zhu, N.; Yam, V.W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9076-9085.

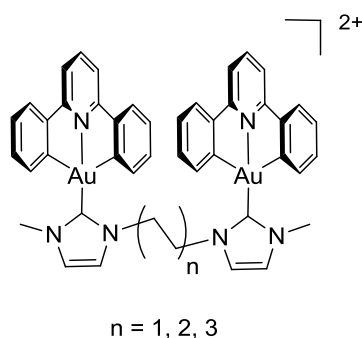


Figura 56. Complejo dimetálico ciclometalado de Au(III) con ligandos carbeno.

En el año 2005, Yam y colaboradores observaron que la química de Au(III) con ligandos acetiluro no había sido investigada a fondo y realizaron un breve estudio sobre los complejos luminiscentes derivados de $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4)]$.²⁰⁸ Al igual que en los ligandos NHC discutidos anteriormente, la incorporación de un ligando fuertemente dador σ producía, un campo ligando fuerte y un aumento de energía los estados excitados d-d, observándose, en todos los casos, luminiscencia en disolución a temperatura ambiente (Figura 57).^{208,209,210} La mayoría de los complejos mostraban espectros de emisión prácticamente idénticos en CH_2Cl_2 , con un máximo en 476 ± 2 nm, tiempos de vida en el intervalo de submicrosegundos a microsegundos y claras progresiones vibracionales correspondientes a las frecuencias de vibración de tensión C=C y N=N de los ligandos tridentados. De acuerdo con estos datos, la emisión de estos compuestos se asignó a una luminiscencia ^3IL del quelato ciclometalado. El complejo con un sustituyente amino (Figura 57a, R = NH_2) era el único miembro de esta serie que presentaba propiedades de emisión diferentes: el espectro de emisión en CH_2Cl_2 a 298 K se componía de una banda ancha y desestructurada centrada a 612 nm, es decir, en comparación con el resto, la $\lambda_{\text{máx}}$ se desplazaba hacia el rojo. El sustituyente amino hacía que el ligando fenilacetileno fuera rico en electrones, de manera que es aceptable que la emisión tuviera lugar a partir de un estado excitado LLCT, originado por la promoción de un electrón desde el ligando aminofenilacetileno al ligando 2,6-difenilpiridina. Cuando el grupo amino se sustituyó por un grupo difenilamino, (Figura 57a, R = $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), el complejo resultante emitía a una $\lambda_{\text{máx}}$ mayor (620 nm vs 611 nm),

²⁰⁸ Yam, V.W.-W.; Wong, K.M.-C.; Hung, L.-L.; Zhu, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3107-3110.

²⁰⁹ Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1806-1813.

²¹⁰ Wong, K. M.-C.; Hung, L.-L.; Lam, W. H.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4350-4365.

debido al aumento de la densidad electrónica en el ligando fenilacetileno que daba lugar a una transición LLCT de menor energía. Con respecto al rendimiento cuántico y el tiempo de vida, solo se observaban pequeñas diferencias entre los complejos. El Φ_{lum} variaba entre $2 \cdot 10^{-4}$ y $2 \cdot 10^{-3}$, mientras que los tiempos de vida se encontraban entre 50 - 300 ns en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente.

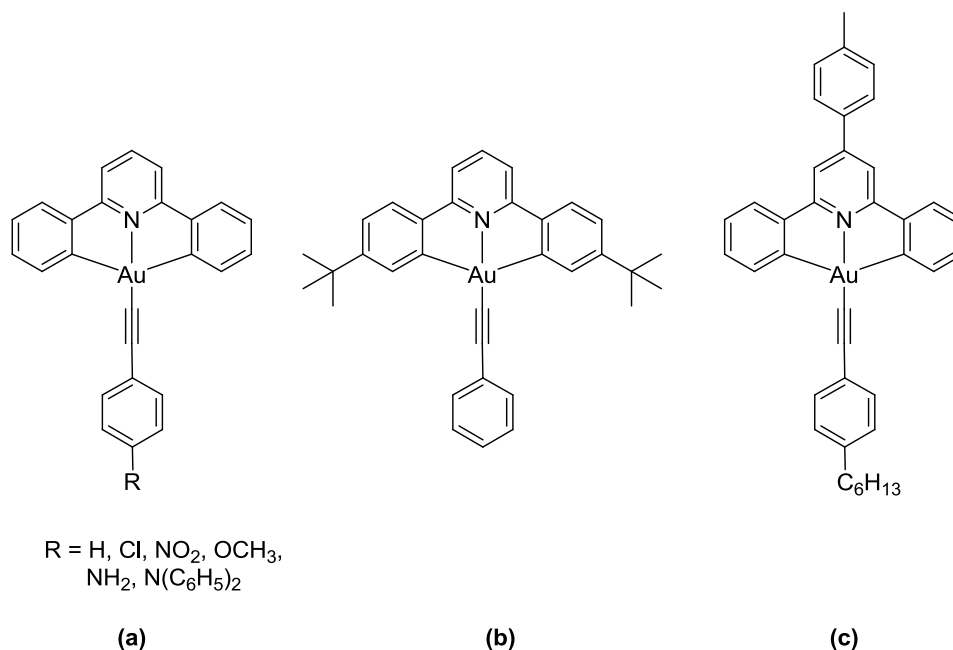


Figura 57. Complejos C^NC de Au(III) con ligandos derivados de acetiluro.

La mayoría de los estudios sobre complejos ciclometalados tridentados, mencionados anteriormente, se han centrado exclusivamente en el ligando C^NC, mientras que los trabajos relacionados con los sistemas Au(III)-C^NN son muy escasos.^{200,205,211} Muy recientemente Yam y colaboradores,²¹² paralelamente a Che y colaboradores,²¹³ han descrito una serie de complejos de Au(III)-C^NN con ligandos acetiluro de estructura general [Au(RC^NN)(C \equiv C-R')]PF₆ (Figura 58). La mayoría de los complejos muestran bandas de emisión estructuradas en el intervalo de 469-550 nm a 77 K, asignadas a un estado excitado con carácter ³IL/³LLCT, de acuerdo con cálculos a nivel DFT.²¹²

²⁰⁰ Liu, H.-Q.; Cheung, T.-C.; Peng, S.-M.; Che, C.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1787-1788.

²⁰⁵ Chan, C.-W.; Wong, W.-T.; Che, C.-M. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1266-1272.

²¹¹ (a) Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Pinna, M. V.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Manassero, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 2397-2398. (b) Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Pinna, M. V.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Manassero, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2823-2831.

²¹² Au, V. K.-M.; Lam, W. H.; Wong, W.-T.; Yam, V. W.-W. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7537-7545.

²¹³ Lu, W.; Chan, K. T.; Wu, S.-X.; Chen, Y.; Che, C.-M. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 752-755.

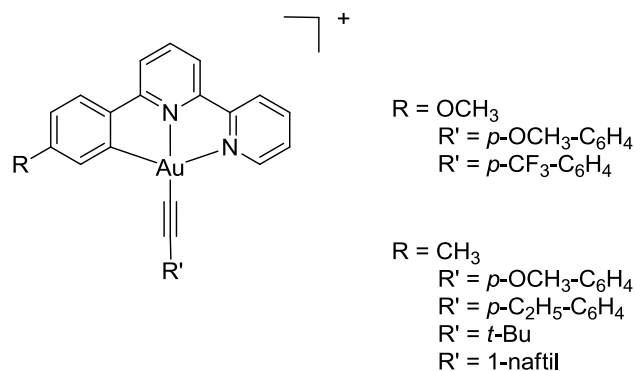


Figura 58. Estructuras de complejos $[\text{Au}(\text{RC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{C}\equiv\text{C-R}')]\text{PF}_6$ descritos por Yam y colaboradores

2.3.3. Estudios computacionales sobre complejos ciclometalados de Au(III)

Zhang y colaboradores realizaron un estudio computacional a nivel DFT sobre complejos ciclometalados análogos al complejo $\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4)$ (Figura 59).²¹⁴ Uno de los aspectos más significativos de este estudio fue la observación sobre el cambio de la estructura electrónica que producía la variación del ligando tridentado en una serie de diferentes quelatos $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ (a), $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{C}$ (b), $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$ (c), $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ (d). En este punto, se debe tener en cuenta que hasta el momento de la publicación de este trabajo no había habido estudios experimentales de complejos luminiscentes de Au(III) con ligandos acetiluro de los compuestos (b) y (d). Usando la aproximación DFT dependiente del tiempo pudo establecerse que tras el proceso de excitación la distancia entre el centro metálico y los ligandos tridentados se acortaba, mientras que al mismo tiempo la distancia de enlace entre el centro metálico y el ligando fenilacetileno se alargaba. Esto estaría de acuerdo con los estados excitados LLCT bajos en energía que implicarían una promoción de electrones del ligando fenilacetileno al ligando ciclometalado. Para el complejo (a), se calculó que esta transición tenía una energía mayor que en los otros tres complejos estudiados, y el estado excitado de menor energía (estado emisor) parecía ser, en este caso particular, un estado ^3IL de acuerdo con el trabajo experimental de Yam y colaboradores.^{208,209,210} Para los complejos (b) y (c), un estado excitado $^3\text{LLCT}$ parecía ser el de menor energía, mientras

²⁰⁸ Yam, V.W.-W.; Wong, K.M.-C.; Hung, L.-L.; Zhu, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3107-3110.

²⁰⁹ Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1806-1813.

²¹⁰ Wong, K. M.-C.; Hung, L.-L.; Lam, W. H.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4350-4365.

²¹⁴ Yang, B.-Z.; Zhou, X.; Liu, T.; Bai, F.-Q.; Zhang, H.-X. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9396-9403.

que para el complejo (d) el estado excitado de menor energía era una mezcla con carácter $^3\text{LLCT}/^3\text{LMCT}$. El sistema $\text{N}^+\text{C}^-\text{N}$ (d) con un LUMO que contenía un 41.5 % de carácter metálico, parecía ser notablemente diferente a los otros tres modos quelantes, para los cuales la contribución del orbital atómico del Au a los orbitales HOMO y LUMO es menor del 10 %. Es importante destacar que los cálculos consistentemente arrojan como resultado energías más elevadas para las excitaciones d-d, y por lo tanto, los cuatro tipos de complejos de Au(III) teóricamente podrían mostrar propiedades emisivas favorables.

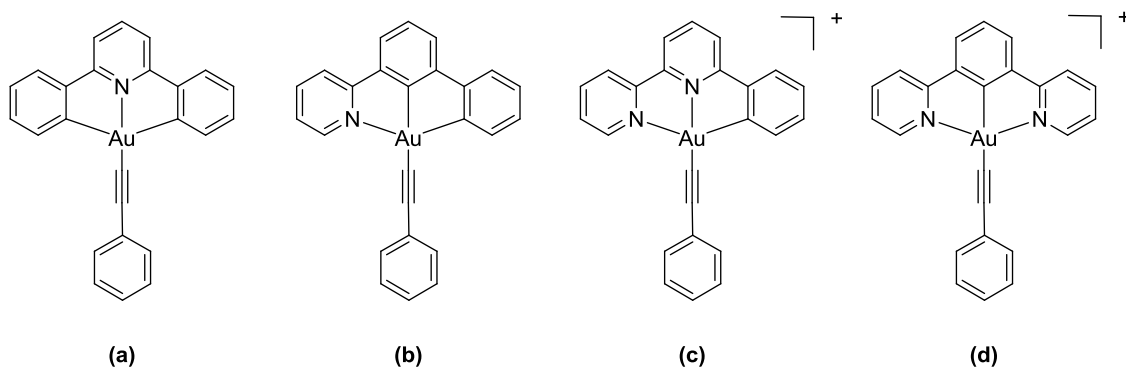


Figura 59. Complejos ciclometalados investigados en un estudio teórico por Zhang y colaboradores.

2.4. Interacciones axiales en complejos plano-cuadrados.

Los complejos de platino y oro plano-cuadrados con ligandos poco voluminosos son esencialmente planos, lo que permite que se produzcan interacciones a corta distancia entre moléculas iguales (por ejemplo, el apilamiento o la dimerización intermolecular en el estado fundamental o la formación de excímeros en el estado excitado) o con moléculas diferentes (por ejemplo, la formación de excímeros con bases de Lewis).

El apilamiento de los complejos de Pt(II) en el estado fundamental puede implicar interacciones muy específicas de tipo metal-metal: la disposición perpendicular al plano de la molécula del orbital d_{z^2} y una separación intermolecular del orden de 3-3.5 Å son suficientes para que exista una interacción entre los orbitales d_{z^2} de las moléculas adyacentes dando lugar a un orbital $d\sigma$ enlazante y $d\sigma^*$ antienlazante

(Figura 60).²¹⁵ Una de las consecuencias de estas interacciones es que el orbital molecular ocupado de mayor energía se encuentra energéticamente por encima del que correspondería a la molécula aislada, de manera que las transiciones electrónicas de menor energía se desplazan a energías más bajas. Además, se produce un cambio en la naturaleza del estado excitado de menor energía. Todo ello hace posible las transiciones $d\sigma^*-\pi^*$ (MMLCT) frente a las $\pi-\pi^*$ (LC) o $d-\pi^*$ (MLCT) que pueden tener lugar en la molécula aislada.

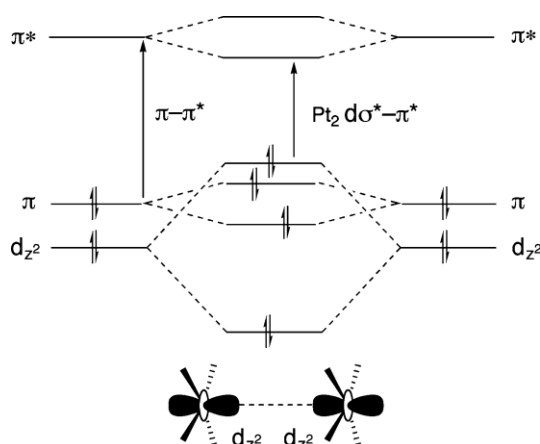


Figura 60. Diagrama simplificado de orbitales moleculares frontera mostrando el efecto de las interacciones d^8-d^8 y el solapamiento intermolecular del orbital d_{z^2} . En este ejemplo, la interacción conduce a un cambio en la naturaleza del estado excitado de menor energía desde un estado LC ($\pi-\pi^*$) a un estado MMLCT ($d\sigma^*-\pi^*$).

Se han descrito numerosos ejemplos de formación de agregados y excímeros para complejos de Pt(II) con ligandos tridentados ciclometalados. Por ejemplo, Che y colaboradores demostraron que en estado sólido la emisión de los complejos $\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}$ (Figura 35) se encontraba fuertemente desplazada hacia el rojo (~ 700 nm) en comparación con los valores en disolución (~ 565 nm). Estos complejos son normalmente luminiscentes en disolución a temperatura ambiente donde emiten desde un estado $^3[d \rightarrow \pi^*]$ (MLCT), mientras que en estado sólido la emisión fue asignada a un estado emisor $^3[d\sigma^* \rightarrow \pi^*]$ MMLCT (transferencia de carga de metal-metal a ligando).¹⁶¹ Se han observado efectos similares en disolución en sistemas dinucleares compuestos por la misma clase de complejos unidos mediante ligandos

¹⁶¹ Lai, S.-W.; M. Chan, C.-W.; Cheung, T.-C.; Peng, S.-M.; Che, C.-M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046-4055.

²¹⁵ Williams, J. A. G. *Top. Curr. Chem.*, Springer-Verlag, Berlin, **2007**, *281*, 205-268.

punto de disfosfina con una distancia adecuada para permitir interacciones interfaciales Pt(II)-Pt(II) (Figura 35).¹⁶²

Williams y colaboradores observaron una eficiente formación de una especie excimérica en los complejos de tipo Pt(N[^]C[^]N)Cl (Figura 34b), a concentraciones elevadas, que daba lugar a una banda de emisión aproximadamente a 690-700 nm y una desactivación con cinética monoexponencial, como la descrita para la luminiscencia del monómero.¹⁶⁷ Más recientemente, el mismo grupo ha demostrado que mediante la unión de dos complejos ciclometalados Pt(N[^]C[^]N)Cl a través de las posiciones 4 y 5 de un núcleo xanteno (Figura 61),²¹⁶ se puede observar una intensa luminiscencia en la región roja del espectro (690 nm), aparentemente debido a la formación de un excímero intramolecular.

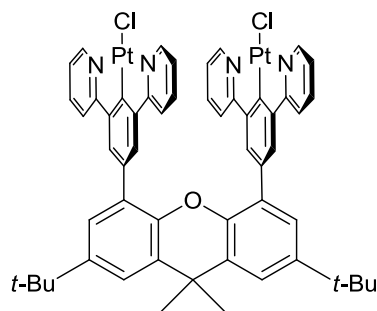


Figura 61. Estructura del complejo dimetálico estudiado por Williams.

Por el contrario, solo en casos excepcionales se ha observado la influencia de las interacciones axiales en las propiedades luminiscentes de los complejos de Au(III). Al igual que para las especies isoelectrónicas de Pt(II), el bis(difenilfosfino)metano (μ -dppm) puede actuar como ligando puente entre dos unidades [Au(C[^]N[^]C[^])]⁺, dando lugar a un complejo dinuclear (Figura 62).²⁰⁶ Este complejo presenta un desplazamiento del máximo de emisión hacia el rojo respecto a sus análogos mononucleares. Debido a que la distancia intramolecular Au(III)-Au(III), determinada a partir de un análisis por difracción de rayos X de la estructura cristalina, es ligeramente superior a la que sería necesaria para que tuvieran lugar interacciones Au(III)-Au(III)

¹⁶² Lu, W.; Chan, M.; Zhu, N.; Che, C.; Li, C.; Hui, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7639-7651.

¹⁶⁷ Williams, J. A. G.; Beeby, A.; Davies, E. S.; Weinstein, J. A.; Wilson, C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609-8611.

²⁰⁶ Wong, K.-H.; Cheung, K.-K.; Chan, M. C.-W.; Che, C.-M. *Organometallics* **1998**, *17*, 3505-3511.

²¹⁶ Develay, S.; Williams, J. A. G. *Dalton Trans.* **2008**, 4562-4564.

significativas, este comportamiento se asignó a un carácter excimérico resultante de las interacciones π - π intramoleculares de los ligandos $C^{\wedge}N^{\wedge}C$. De la misma forma, algunos complejos derivados de $Au(C^{\wedge}N^{\wedge}C)(C\equiv CC_6H_4)$ (Figura 57) muestran una emisión excimérica, a 77 K o en estado sólido a temperatura ambiente, como resultado de las interacciones π - π entre los ligandos $C^{\wedge}N^{\wedge}C$ apilados.^{63,208,210}

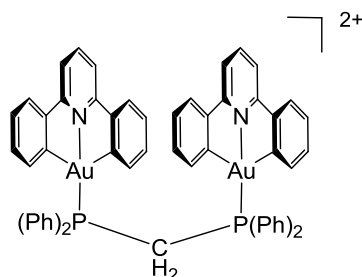


Figura 62. Complejo dinuclear ciclometalado de Au(III) con puente difosfina.

Muy recientemente, Che y colaboradores²¹³ han observado una débil interacción atractiva Au(III)-Au(III) en el complejo $[Au(C^{\wedge}N^{\wedge}N)(C\equiv CC_6H_4-4-NMe_2)]PF_6$ (Figura 63). Un análisis cristalográfico por difracción de rayos X mostró una distancia internuclear Au(III)-Au(III) de 3.495 Å, siendo la distancia más corta descrita entre dos complejos catiónicos de Au(III). Además, las caracterizaciones espectroscópicas y luminiscentes junto con los cálculos a nivel DFT coinciden en la existencia de interacciones débiles Au(III)-Au(III).

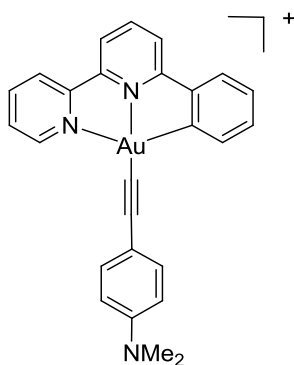


Figura 63. Estructura del complejo $[Au(C^{\wedge}N^{\wedge}N)(C\equiv CC_6H_4-4-NMe_2)]^+$ estudiado por Che y colaboradores.

⁶³ Wong, K. M.-C.; Zhu, X.; Hung, L.-L.; Zhu, N.; Yam, V.W.-W.; Kwok, H.-S. *Chem. Commun.* **2005**, 2906-2908.

²⁰⁸ Yam, V.W.-W.; Wong, K.M.-C.; Hung, L.-L.; Zhu, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 3107-3110.

²¹⁰ Wong, K. M.-C.; Hung, L.-L.; Lam, W. H.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4350-4365.

²¹³ Lu, W.; Chan, K. T.; Wu, S.-X.; Chen, Y.; Che, C.-M. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 752-755.

CAPÍTULO I

OBJETIVOS

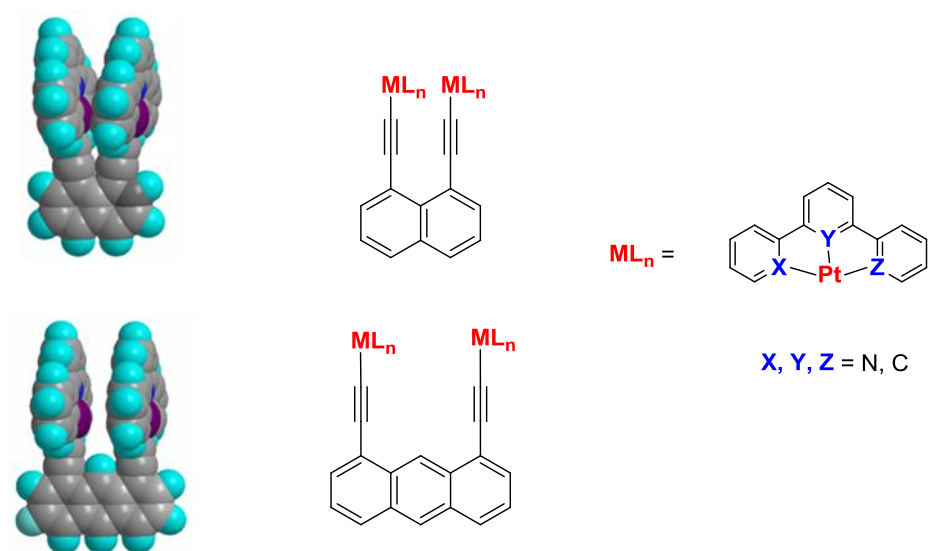
Como ya se mencionó en los *Antecedentes*, la combinación de la rigidez de los ligandos tridentados y el fuerte efecto dador σ de los ligandos ciclometalados, da lugar a una mejora significativa de las propiedades luminiscentes de los complejos octaédricos d^6 y plano-cuadrados d^8 .

Por otro lado, la estructura plana de los complejos d^8 permite la formación de agregados y excíplejos que pueden exhibir propiedades ópticas distintas, ofreciendo un marco de emisión más amplio.

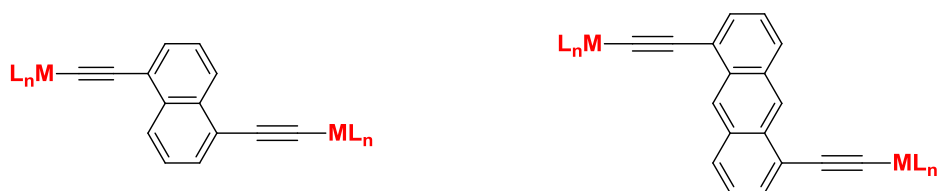
De acuerdo con los dos aspectos mencionados anteriormente, el objetivo principal de este capítulo se ha centrado en el diseño y síntesis de sistemas rígidos multimetálicos de Pt(II), Au(III) e Ir(III) con ligandos ciclometalados, a fin de controlar la distancia entre los centros metálicos y obtener sistemas luminiscentes en un intervalo más amplio del espectro visible. Para ello, se aprovechará tanto la emisión intrínseca como la que pueda derivar de las interacciones de tipo metal-metal.

De forma más concreta, los objetivos se describen a continuación:

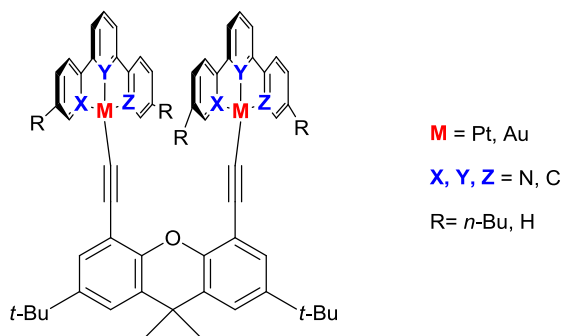
1. El diseño y la síntesis de compuestos bimetálicos ciclometalados de Pt(II) que dispongan sus átomos metálicos a diferentes distancias, con objeto de evaluar la emisión que pueda derivar de las interacciones metal-metal. El estudio se llevará a cabo anclando los complejos sobre derivados rígidos de naftaleno y antraceno, de manera que la distancia entre los complejos metálicos sea diferente pero quede perfectamente controlada en cada caso.



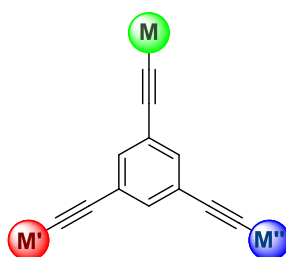
Las propiedades luminiscentes se compararán con las de otros derivados relacionados donde los complejos metálicos no puedan interactuar a través del espacio.



2. El diseño y la síntesis de complejos ciclometalados con ligandos tridentados homo- y heterodinucleares de Pt(II) y Au(III) unidos mediante un puente 4,5-dietinilxanteno, con el fin de compararlos con sus homólogos mononucleares y determinar, si la hubiera, la influencia de la interacción entre las unidades metálicas a través del espacio.



3. El diseño y la síntesis de compuestos con tres complejos emisores diferentes en la misma molécula, con objeto de que la emisión ocupe un intervalo amplio de longitudes de onda y obtener de este modo una aproximación a la luz blanca. También resultaría muy interesante conseguir excitar selectivamente cada subunidad de manera que la molécula pudiera actuar como un píxel a escala nanométrica. Con el fin de preparar estos compuestos, se planteó una síntesis modular a partir de complejos ciclotmetalados formados previamente, empleando ligandos alquinilo como conectores.



CAPÍTULO I

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Complejos dinucleares de Pt(II) con ligandos tridentados ciclometalados anclados sobre derivados rígidos de naftaleno y antraceno

Como ya se ha mencionado anteriormente, uno de los objetivos de esta tesis doctoral era el estudio de complejos dinucleares de Pt(II) con ligandos tridentados ciclometalados, con el propósito de controlar las distancias entre los centros metálicos y evaluar las interacciones de tipo metal-metal. Para ello, se prepararon derivados rígidos de antraceno y naftaleno con los ligandos ciclometalados en las posiciones 1,8 (Figura 64).

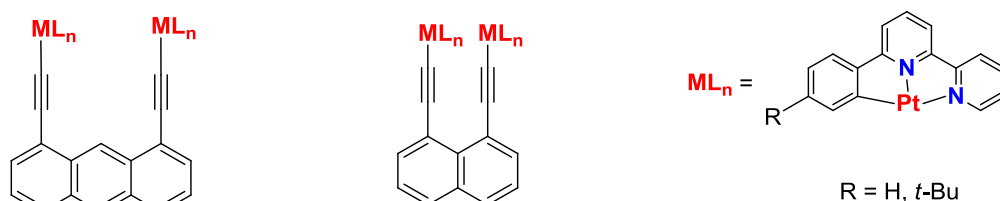


Figura 64. Derivados de antraceno y naftaleno con los ligandos ciclometalados en las posiciones 1,8.

Con el fin de comparar las propiedades luminiscentes con las de otros compuestos donde los complejos metálicos no puedan interactuar intramolecularmente a través del espacio, se llevó a cabo la preparación de los compuestos análogos con los ligandos ciclometalados en las posiciones 1,5 (Figura 65).



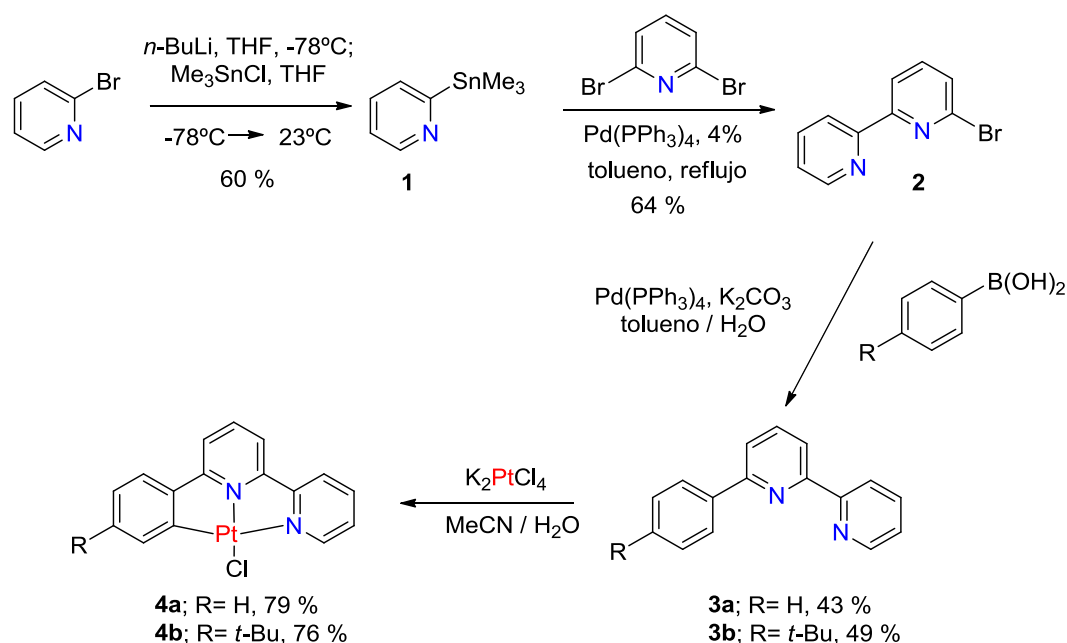
Figura 65. Derivados de antraceno y naftaleno con los ligandos ciclometalados en las posiciones 1,5.

Una de las dificultades con la que nos encontramos era la baja solubilidad de los complejos; por ello también se prepararon los complejos análogos con grupos *t*-Bu en el anillo arilo del ligando ciclometalado C^NN con la idea de obtener derivados más solubles y, por tanto, más fácilmente caracterizables. Aun con esta modificación

sintética, todos los complejos muestran una solubilidad muy baja, lo que ha dificultado su manipulación y por consiguiente la óptima purificación de los mismos.

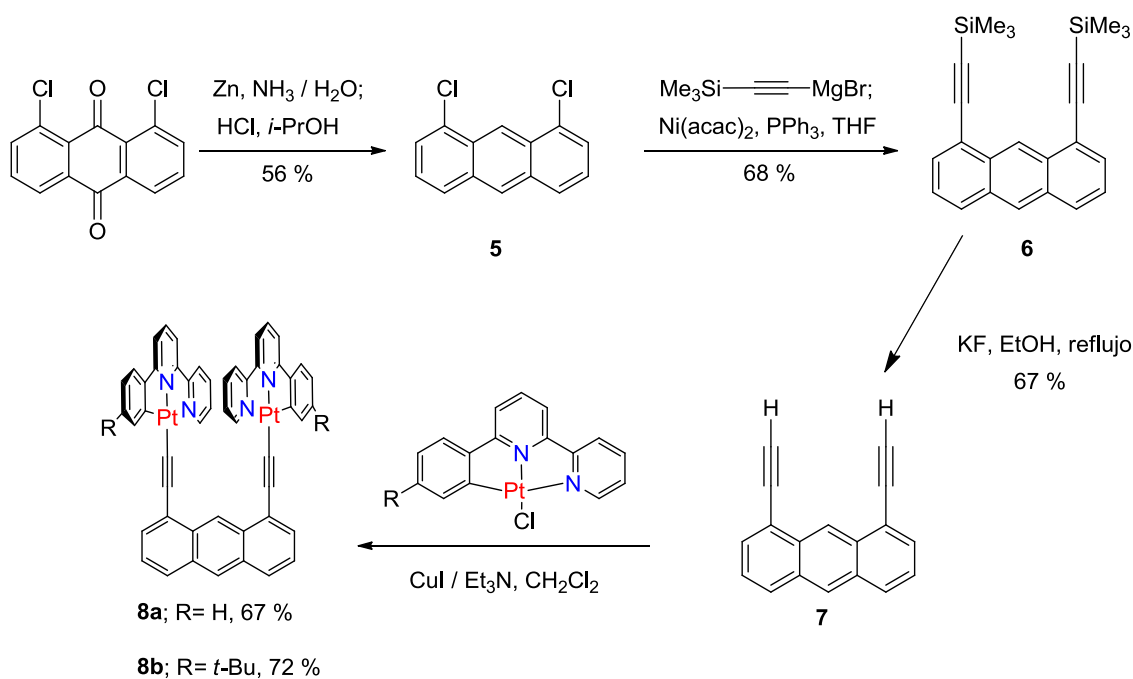
1.1. Síntesis

La preparación de los complejos ciclometalados $\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}$ **4a** y **4b**, donde el ligando $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ se refiere a la unidad 6-fenil-2,2'-bipiridina o 6-(4-*terc*-butilfenil)-2,2'-bipiridina respectivamente, se realizó siguiendo la secuencia mostrada en el *Esquema 1*. En primer lugar, se llevó a cabo la reacción de la 2-bromopiridina con *n*-BuLi y su posterior tratamiento con clorotrimetilestannano dio lugar a la 2-trimetilestannilpiridina (**1**). El acoplamiento de Stille de **1** con 2,6-dibromopiridina en tolueno, empleando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador, permitió obtener la 2-bromo-6-piridina (**2**). El acoplamiento de Suzuki con el correspondiente ácido fenilborónico adecuado en presencia de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ en las condiciones detalladas en el *Esquema 1*, dio lugar a los ligandos $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ **3a** y **3b**. Finalmente, se llevó a cabo la reacción de cicloplatinación de los ligandos con K_2PtCl_4 en MeCN/ H_2O , obteniéndose los correspondientes complejos ciclometalados $\text{Pt}(\text{HC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}$ **4a** y $\text{Pt}(\text{tBuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}$ **4b** con rendimientos del 79 % y 76 % respectivamente.



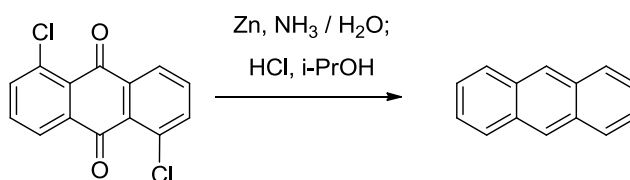
Esquema 1

La preparación de los derivados 1,8 de antraceno se realizó siguiendo la secuencia mostrada en el *Esquema 2*. En primer lugar, se llevó a cabo la reducción de la 1,8-dicloroantraquinona comercial con Zn y $\text{NH}_3(\text{aq})$, lo que dio lugar al 1,8-dicloroantraceno (**5**). La introducción del grupo alquínilo fue posible mediante el acoplamiento con el correspondiente reactivo de Grignard catalizado por Ni, que dio lugar al compuesto **6**. Tras la eliminación de los grupos sililo de **6** que condujo al diino **7**, se llevó a cabo la reacción de alquilación catalizada por CuI de los precursores ciclometalados, lo que suministró a los derivados **8a** y **8b**. Esta reacción implica probablemente la desprotonación del alquino coordinado a CuI por acción de la Et_3N , seguida de la transmetalación del alquínilcobre resultante con el complejo de Pt.



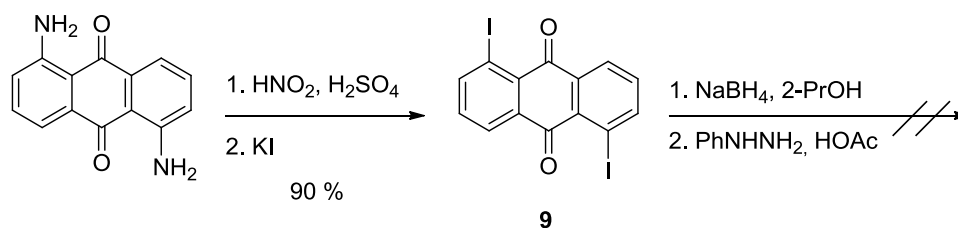
Esquema 2

La preparación de los derivados 1,5 de antraceno fue algo más complicada. En primer lugar, se llevó a cabo la reducción de la 1,5-dicloroantraquinona comercial bajo las mismas condiciones de reacción que su análogo 1,8. Sin embargo, en este caso la reacción condujo a la formación de antraceno (*Esquema 3*).

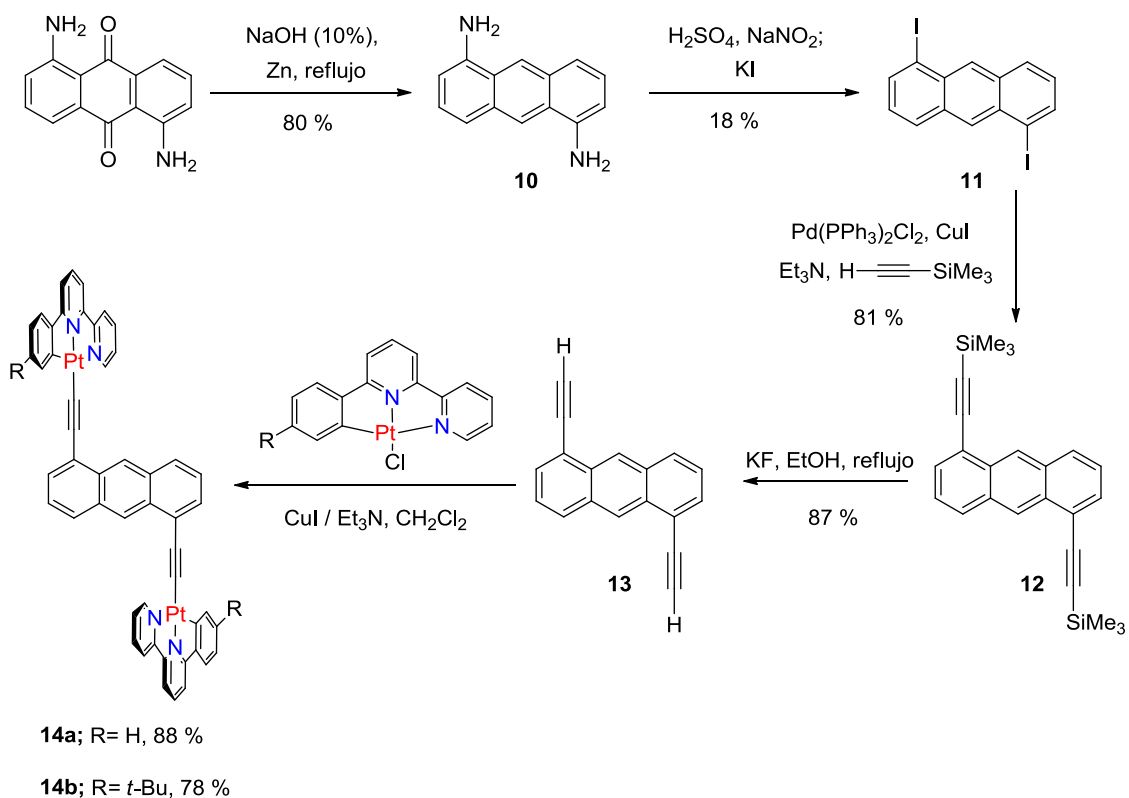


Esquema 3

En vista de este resultado y con el mismo objetivo, se decidió explorar dos rutas sintéticas alternativas usando como sustrato de partida la 1,5-diaminoantraquinona comercial. Por un lado, se llevó a cabo la reacción de diazotación y posterior yodación para dar lugar a la 1,5-diyodoantraquinona (**9**) (*Esquema 4*). La reducción de **9** con NaBH₄ y fenilhidracina dio lugar a una mezcla compleja de compuestos desde la que no fue posible aislar el compuesto deseado.

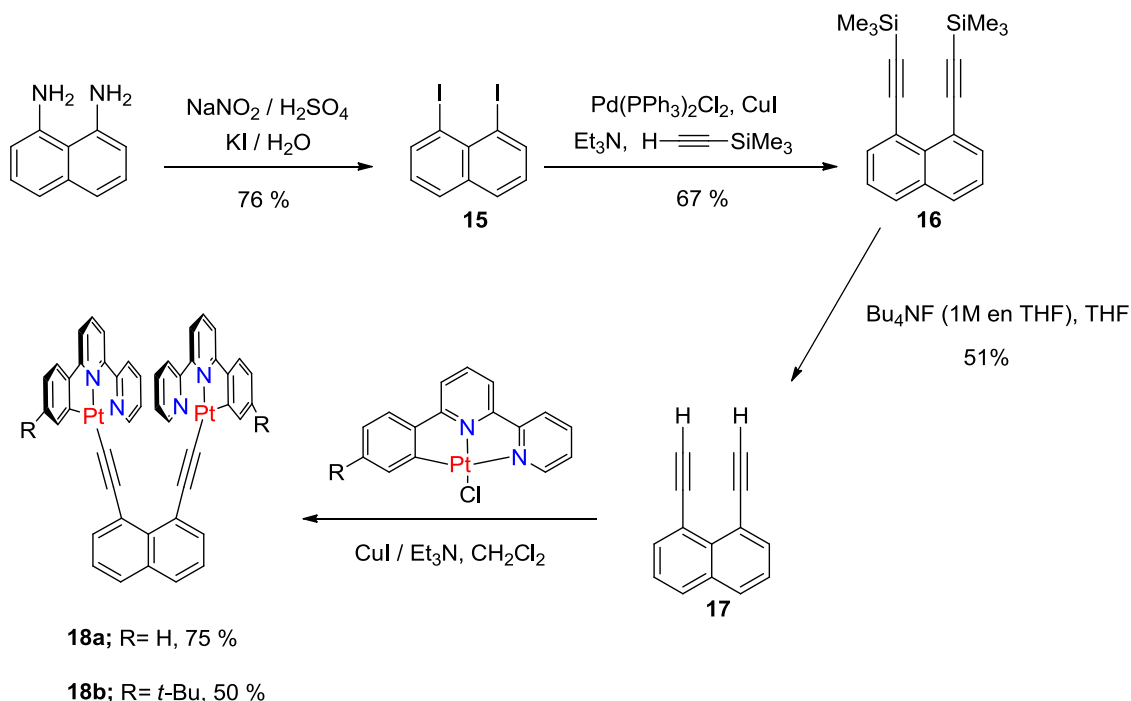
**Esquema 4**

Por otro lado, se llevó a cabo la reducción de la 1,5-diaminoantraquinona con Zn para obtener la 1,5-diaminoantraceno (**10**) (*Esquema 5*). La reacción de diazotación y posterior yodación de **10** dio lugar al 1,5-diiodoantraceno (**11**). Un doble acoplamiento de Sonogashira con el trimetilsililacetileno, empleando CuI y Pd(PPh₃)₂Cl₂ como catalizadores, seguido de la eliminación del grupo protector sililo con KF en EtOH, permitió obtener el diino **13**. Finalmente se llevó a cabo la reacción de alquilación de los precursores ciclometalados, lo que condujo a los derivados **14a** y **14b**.

**Esquema 5**

La preparación de los derivados bimetalicos de naftaleno transcurrió de acuerdo con la secuencia mostrada en los *Esquemas 6* y *7*. En primer lugar, se llevó a cabo la preparación de los derivados diyodados mediante el procedimiento de diazotación-yodación, mostrado anteriormente, aplicado en este caso a los 1,8- y 1,5-

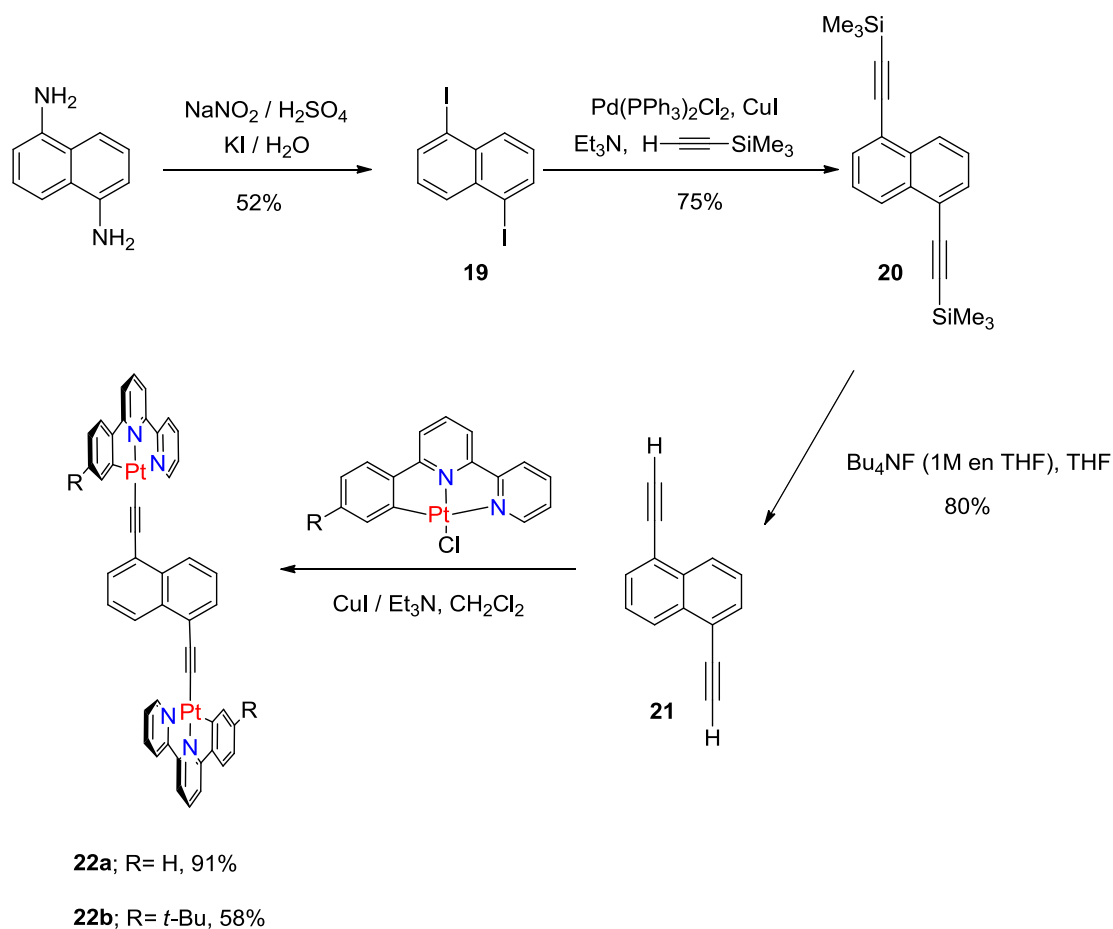
diaminonaftalenos comerciales, lo que dio lugar a los compuestos **15** y **19**. Un doble acoplamiento de Sonogashira con trimetilsililacetileno, en condiciones similares a las mencionadas más arriba, seguido de la eliminación del grupo protector sililo con Bu_4NF , dio lugar a los correspondientes diinos **17** y **21**. Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de alquínilación de los precursores ciclometalados, lo que condujo a los derivados **18a-b** y **22a-b** con buenos rendimientos.



Esquema 6.

Los compuestos **8a-b** y **18a-b** podrían dar lugar en principio a dos isómeros geométricos, en función de la disposición relativa de los complejos ciclometalados $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$. Por otro lado, también existirían dos isómeros para **14a-b** y **22a-b** si la isomerización fuese un proceso lento. La baja solubilidad de estos derivados ha dificultado la óptima purificación de los mismos por lo que en los espectros de ^1H -RMN de todos los compuestos se observa la presencia de pequeñas cantidades de otros productos, que podrían corresponder a los posibles isómeros geométricos o a pequeñas impurezas, como los correspondientes compuestos monometálicos. Solo en el caso concreto de los compuestos **14b** y **22b**, los espectros de ^1H -RMN sugieren consistentemente una mezcla compleja de los diastereoisómeros resultantes de la diferente disposición relativa de los grupos *t*-Bu. Como se

discutirá más adelante, la cinética de la emisión de los compuestos **18a-b** y **22a-b** también sugiere la presencia de dos especies.



Esquema 7.

1.2. Propiedades fotofísicas

Las medidas fotofísicas de los complejos bimetálicos se han realizado en disolución, empleando como disolvente CH_2Cl_2 y a concentraciones de $\sim 10^{-5}$ M. Los datos obtenidos se encuentran recogidos en las *Tablas 1* y *2*. Como se ha comentado anteriormente, la mayoría de los compuestos presentan una solubilidad muy baja que ha impedido obtener unos datos fiables de los coeficientes de absorción molar en CH_2Cl_2 , por lo que, los coeficientes de absorción molar se han medido en disoluciones de DMSO, disolvente en el cual los complejos resultan ligeramente más solubles (*Tabla 1*).

Tabla 1. Coeficientes de absorción molar de los complejos **8a-b**, **14a-b**, **18a-b** y **22a-b** en DMSO.

Complejo	Absorción $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
8a	270 (31500), 334 (7400), 404 (4280), 429 (4890), 490sh (1960)
8b	270 (69800), 340 (17400), 373 (12100), 400 (8860), 428 (10030), 485 (5760)
14a	272 (74000), 332 (22200), 365 (15100), 408 (11400), 431 (14800), 482 (11000)
14b	270 (38900), 334 (10900), 367 (8700), 431 (7040), 488sh (4730)
18a	275 (26300), 338 (12900), 356 (11800), 430 (4520)
18b	278sh (68000), 342 (36000), 437sh (10100)
22a	280 (17300), 338 (11700), 361 (11000), 457 (3960)
22b	282 (39700), 348 (27300), 468 (9290)

Tabla 2. Datos fotofísicos de los complejos **8a-b**, **14a-b**, **18a-b** y **22a-b** en CH_2Cl_2 desgasificado a 298 K.

Complejo	Absorción $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	Emisión $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	τ / ns^a	Φ_{lum}^b $\times 10^3$	k_r^c $/ \text{s}^{-1}$	$\sum k_{\text{nr}}^c$ $/ \text{s}^{-1}$	$K_Q^{\text{O}_2 d}$ $/ 10^8 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
8a	270, 334, 404, 429, 490sh	746, 830	29000	1.9	66	34000	3.1
8b	270, 340, 373, 400, 428, 485	748, 832	29000	2.2	76	34000	2.0
14a	272, 332, 365, 408, 431, 482	752, 836	28000	2.0	71	36000	1.4
14b	270, 334, 367, 431, 488sh	752, 838	29000	1.0	35	34000	1.0
18a	275, 338, 356, 430	587	1070 (250, 10%)	7.4	6900	930000	6.4
18b	278 sh, 342, 437sh	579, 606	1460 (360, 30%)	2.8	1900	680000	3.1
22a	280, 338, 361, 457	610	800 (120, 10%)	7.1	8900	120000	6.9
22b	282, 348, 468	606	1400 (140, 15%)	8.7	6200	710000	5.5

(a) Tiempo de vida del componente mayoritario entre paréntesis; % referido al factor preexponencial relativo en un ajuste biexponencial. (b) Medido empleando una disolución acuosa de $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ como estándar. (c) Constante de velocidad radiativa, k_r , y constante de velocidad no radiativa, $\sum k_{\text{nr}}$; calculadas a partir del rendimiento cuántico y el tiempo de vida asumiendo la formación del estado emisor con una eficiencia unitaria; de tal manera que $k_r = \Phi_{\text{lum}}/\tau$ y $\sum k_{\text{nr}} = (1/\tau) - k_r$. (d) Constante de velocidad bimolecular para la desactivación por O_2 , calculada a partir de las intensidades relativas de la emisión en disoluciones desgasificadas y sin desgasificar y tomando $[\text{O}_2] = 2.2 \text{ mM}$ en CH_2Cl_2 a presión atmosférica y a 298 K.

1.2.1. Compuestos derivados de antraceno (8a-b y 14a-b).

Todos los compuestos derivados de antraceno muestran propiedades fotofísicas muy similares entre sí: espectros de absorción, espectros de emisión, tiempos de vida y rendimientos cuánticos. Por ello, en esta sección solo aparece una selección representativa de los espectros de absorción y excitación. No obstante, el resto de los espectros se encuentran en el *Anexo*.

Como se muestra en las *Figuras 66 y 67*, en los espectros de absorción se pueden observar las bandas de mayor energía (< 400 nm) correspondientes a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (1L) y las de menor energía (400-550 nm) correspondientes a las transiciones 1MLCT (d (Pt) $\rightarrow \pi^*$ (ligando C^NN)).

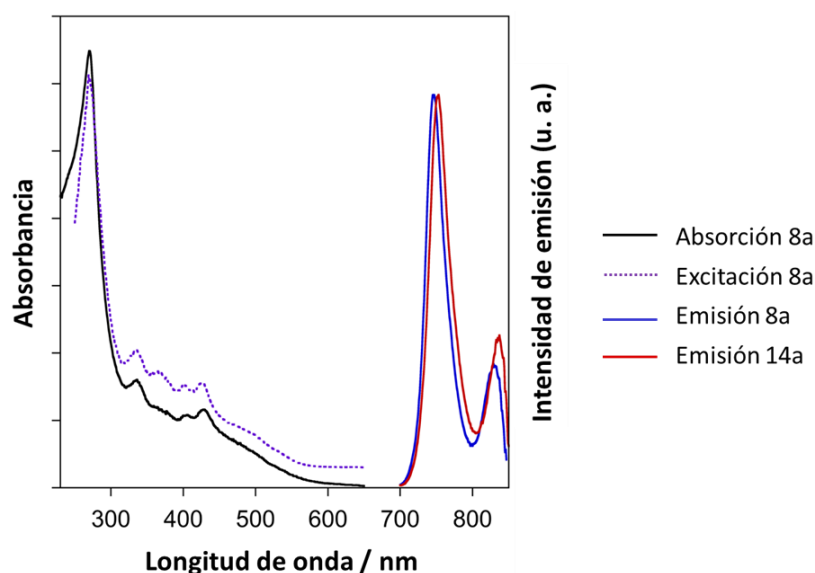


Figura 66. Espectros de absorción (negro), excitación (morado discontinuo) y emisión (azul) del compuesto **8a** y espectro de emisión (rojo) del compuesto **14a** en CH_2Cl_2 a 298 K.

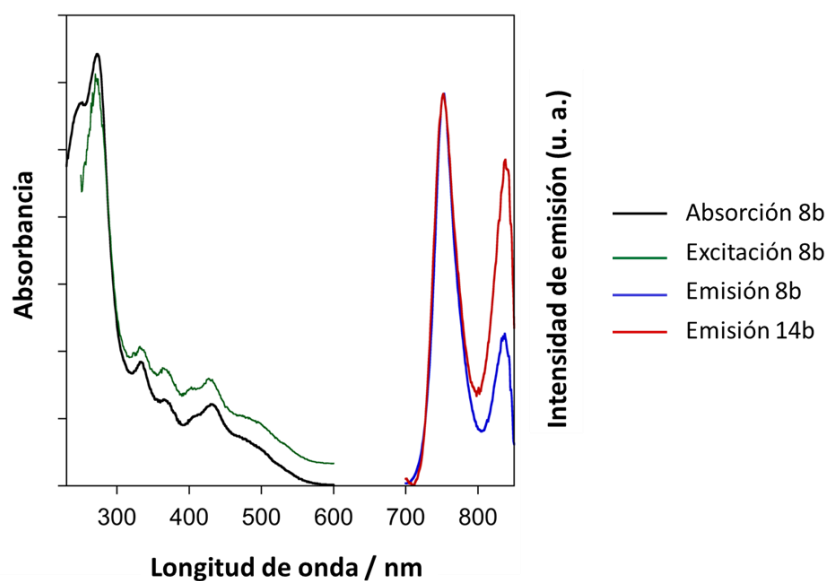


Figura 67. Espectros de absorción (negro), excitación (verde) y emisión (azul) del compuesto **8b** y espectro de emisión (rojo) del compuesto **14b** en CH_2Cl_2 a 298 K.

Todos los derivados emiten en disolución a temperatura ambiente, mostrando prácticamente el mismo perfil de emisión y espectros de excitación superponibles a los espectros de absorción en todo el rango espectral.

A pesar de que la separación entre los complejos metálicos en los compuestos **8a** y **8b** debe ser la adecuada para que tuviese lugar la formación de excímeros o especies de tipo agregados (3.5 \AA), no hay evidencia de una posible una interacción de tipo metal-metal como se puede observar en los espectros de emisión. La naturaleza estructurada del espectro de emisión y particularmente los largos tiempos de vida ($\sim 29 \mu\text{s}$), sugieren un estado excitado predominantemente $^3\pi\text{-}\pi^*$ localizado en la unidad de antraceno. Dicha unidad posee un estado triplete muy bajo en energía, E_T , que probablemente se desplace a una energía menor debido al efecto dador σ de los sustituyentes etinilo, dando lugar a una emisión en la región rojo lejano del espectro con una $\lambda_{\text{máx}}$ en el intervalo de 746-752 nm. Castellano y colaboradores observaron un comportamiento similar para el compuesto con un único átomo metálico $\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{C}\equiv\text{C-Ar})_2$,²¹⁷ donde la emisión procedía desde un estado $^3\pi\text{-}\pi^*$ cuando $\text{Ar} = \text{pirenilo}$, en lugar de un estado MLCT como el descrito para el derivado con $\text{Ar} = \text{Ph}$. Che y

²¹⁷ Pomestchenko, I. E.; Luman, C. R.; Hissler, M.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1394-1396.

colaboradores describieron el complejo $\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{C}\equiv\text{C-pirenilo})$ ⁶¹ donde también se observó un comportamiento análogo. Además, hay que tener en cuenta que la E_T para el antraceno es significativamente menor que la del pireno (alrededor de 2000 cm^{-1}).

Estos complejos presentan una emisión débil, con rendimientos cuánticos comprendidos entre $1.9 \times 10^{-3} - 2.2 \times 10^{-3}$, de acuerdo con una baja participación del ión metálico en el estado excitado y una constante de velocidad radiativa pequeña ($k_r = 76 - 35\text{ s}^{-1}$) para la transición $T_1 \rightarrow S_0$. Además, los estados excitados de baja energía presentan una desactivación no radiativa más rápida de acuerdo con la denominada *energy-gap law* (la velocidad de desactivación no radiativa de complejos metálicos aumenta exponencialmente al disminuir la diferencia de energía entre los estados fundamental y excitado).¹⁵

1.2.2. Compuestos derivados de naftaleno (18a-b y 22a-b)

Como se muestra en las *Figuras 68 y 69*, al igual que los compuestos derivados de antraceno, en los espectros de absorción se pueden observar las bandas correspondientes a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (^1IL) y las correspondientes a las transiciones $^1\text{MLCT}$ ($d(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*$ (ligando $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$)). Asimismo, todos los complejos muestran propiedades fotofísicas muy similares entre sí.

Al igual que sus análogos de antraceno, estos derivados muestran emisión a temperatura ambiente. Los espectros de emisión muestran una banda ancha y desestructurada con una $\lambda_{\text{máx}}$ en el intervalo de 587-610 nm, lo que sugiere un estado $^3\text{MLCT}$ de acuerdo con una E_T del naftaleno mayor que la del antraceno.

¹⁵ Lakowicz, J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, **2006**, pg 687.

⁶¹ Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N.; Lee, S.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4958-4971.

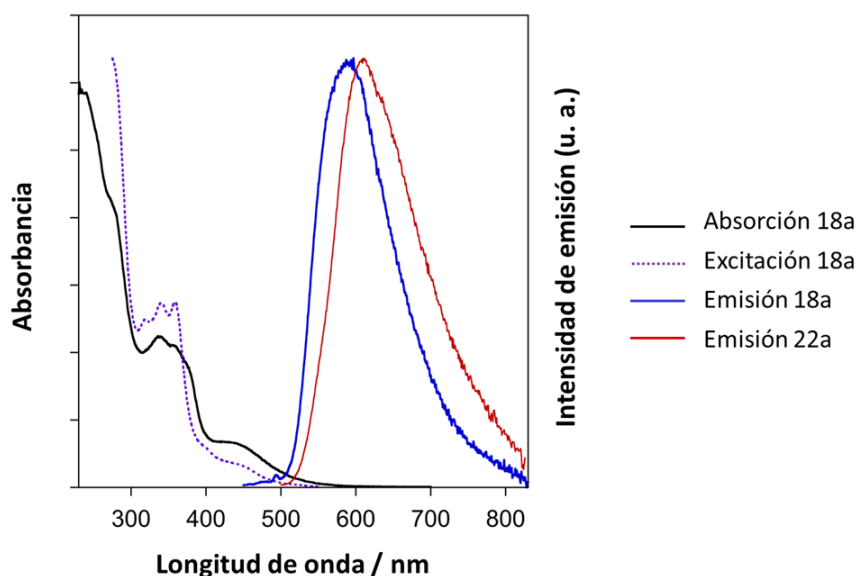


Figura 68. Espectros de absorción (negro), excitación (morado discontinuo) y emisión (azul) del compuesto **18a** y espectro de emisión (rojo) del compuesto **22a** en CH_2Cl_2 a 298 K.

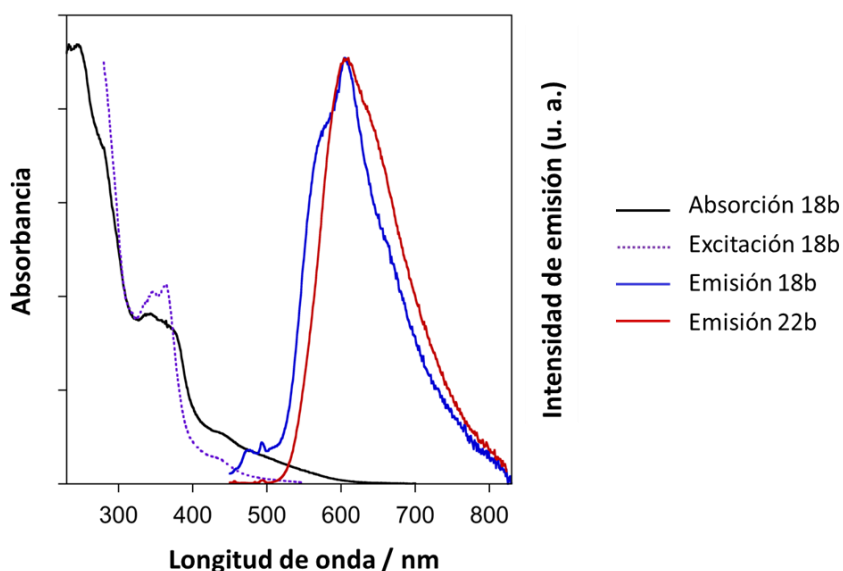


Figura 69. Espectros de absorción (negro), excitación (morado discontinuo) y emisión (azul) del compuesto **18b** y espectro de emisión (rojo) del compuesto **22b** en CH_2Cl_2 a 298 K.

Merece la pena destacar que los espectros de excitación, aunque son similares a los espectros de absorción, no son idénticos. Por otro lado, las cinéticas de los decaimientos se ajustan en todos los casos a una función biexponencial $I(t) = I(0)^A \exp(-k^A t) + I(0)^B \exp(-k^B t)$, con una componente mayoritaria alrededor de un microsegundo. Estos datos sugieren sin duda la presencia de dos especies, donde una de las dos especies debería ser más emisora que la otra. Como ya se ha mencionado anteriormente, una posibilidad podría ser la presencia de una mezcla de isómeros. En

el caso concreto de los compuestos **18a-b** en principio son posibles dos isómeros *syn* y *anti*, en función de la disposición relativa de los anillos ciclometalados. Por otro lado, también existirían dos isómeros para **22a-b** si la isomerización fuese un proceso lento.

Hay que señalar que, tal como hemos mencionado en la discusión de la síntesis de estos compuestos, la baja solubilidad de estos derivados ha dificultado enormemente su aislamiento y purificación por lo que analíticamente se observa la presencia de pequeñas cantidades de impurezas, que podrían corresponder a los compuestos monometálicos, por lo que no se puede descartar que pudieran ser estas las responsables de los resultados experimentales. Aunque no disponemos de una explicación satisfactoria del comportamiento observado, tampoco se puede descartar que el origen del comportamiento se encuentre en la asociación de moléculas de estos complejos en disolución. Su baja solubilidad sugiere interacciones intermoleculares relevantes, que tal vez se den en disolución y sean responsables del decaimiento biexponencial.

Por otro lado, se puede observar que, tampoco en estos derivados **18a** y **18b**, existe evidencia de una posible formación de un agregado o excímero. Para que tenga lugar una interacción metal-metal la distancia óptima entre los centros metálicos debe ser aproximadamente de 3.5 Å. Dicha distancia, es mucho mayor que la separación entre los carbonos C¹-C⁸ de la unidad de naftaleno, lo que podría sugerir que quizá los complejos ciclometalados se encuentran “demasiado cerca” el uno del otro, lo que les obliga a adoptar una disposición que dificulta las interacciones de tipo metal-metal. Estos compuestos presentan rendimientos cuánticos algo menores ($2.8 \times 10^{-3} - 8.7 \times 10^{-3}$) pero comparables con los descritos para los complejos Pt(C^{^N^N})(C≡C-Ar).⁶¹

⁶¹ Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N.; Lee, S.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.

2. Complejos mono- y dinucleares de Pt(II) y Au(III) con ligandos tridentados ciclometalados anclados sobre derivados rígidos de 4,5-dietinilxanteno

Continuando con el estudio de la emisión que pueda derivar de las interacciones de tipo metal-metal se han preparado una serie de complejos ciclometalados mono- y dinucleares de Pt(II) y Au(III) anclados sobre derivados de dietinilxanteno (*Figura 70*).²¹⁸ Como ya se comentó en la *Introducción*, a pesar de que los complejos ciclometalados de Au(III) han sido menos estudiados que los de Pt(II), recientemente la investigación en este campo se ha intensificado, dando lugar a resultados prometedores.

En este trabajo la elección de un derivado 4,5-dietinilxanteno como unidad de anclaje responde a varios motivos. En primer lugar, este tipo de derivados proporciona un esqueleto capaz de dar lugar a complejos más solubles, en comparación con los derivados de antraceno y naftaleno discutidos anteriormente. Por otro lado, la falta de conjugación hace que dicha unidad actúe como un “aislante” entre los dos complejos ciclometalados, evitando así posibles vías de desactivación no radiativa, como la transferencia de energía que podría tener lugar de una unidad a otra a través del esqueleto si el sistema estuviese completamente conjugado. Además, la E_T de este conector es significativamente más alta que la de otros sistemas conjugados tales como el antraceno, facilitando una emisión desde un estado $^3\text{MLCT}$ en lugar de una emisión desde un estado $^3\pi-\pi$. Por último, el anclaje de los complejos ciclometalados en las posiciones 4 y 5 de la unidad de xanteno permite una disposición cercana de las unidades metálicas con una geometría que puede facilitar las interacciones metal-metal.^{216,219}

²¹⁶ Develay, S.; Williams, J. A. G. *Dalton Trans.* **2008**, 4562-4564.

²¹⁸ Muñoz-Rodríguez, R.; Buñuel, E.; Williams, J. A. G.; Cárdenas, D. J. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5980-5982.

²¹⁹ Okamura, R.; Wada, T.; Aikawa, K.; Nagata, T.; Tanaka, K. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7210-7217.

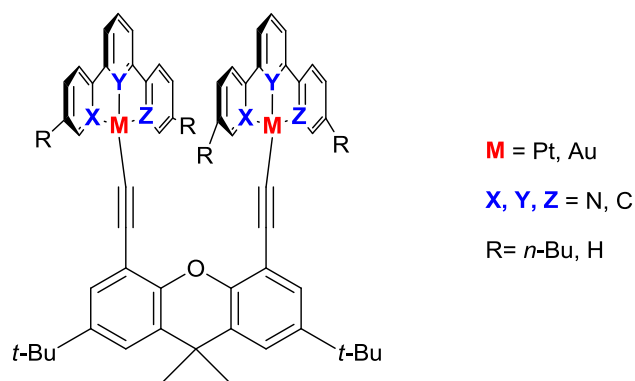
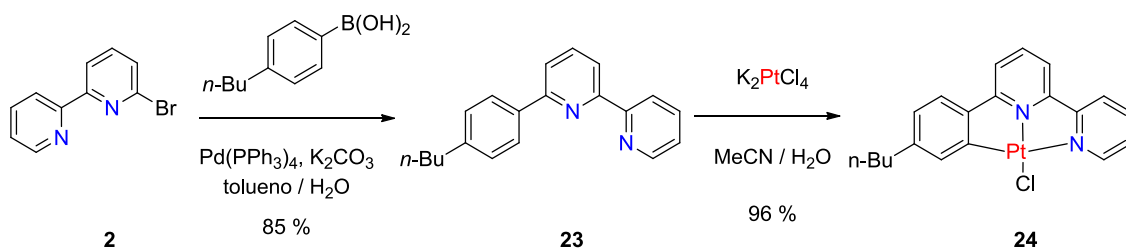


Figura 70. Estructura general de los complejos dinucleares de Pt(II) y Au(III).

2.1. Síntesis

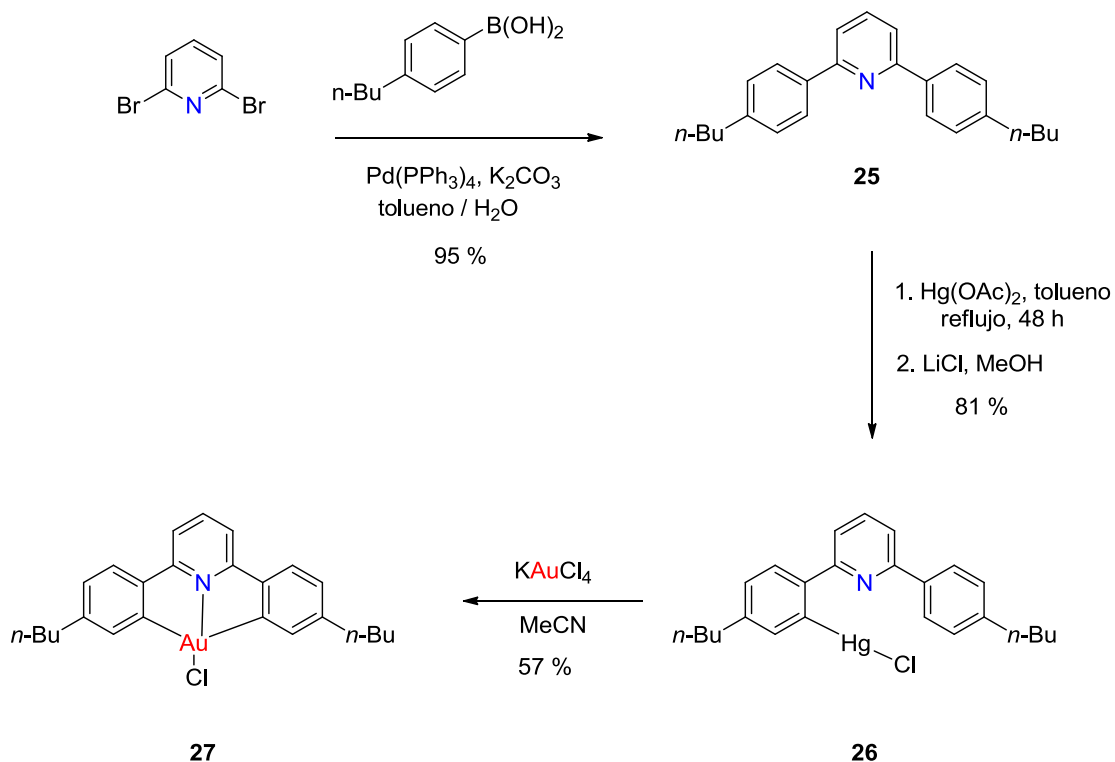
En este trabajo, el complejo ciclometalado Pt(C[^]N[^]N)Cl (**24**) se preparó a partir del ligando tridentado 6-(4-*n*-butilfenil)-2,2'-bipiridina (**23**), ya que se observó que dicho ligando confiere una mayor solubilidad a los complejos que los ligandos **3a** y **3b**. La secuencia sintética utilizada para la síntesis de **24** se muestra en el *Esquema 8*. El acoplamiento de la 2-bromo-6-piridina (**2**), sintetizada como se mencionó previamente, con el ácido 4-*n*-butilfenilborónico en presencia de Pd(PPh₃)₄ dio lugar al ligando **23**. Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de ciclometalación del ligando con K₂PtCl₄, obteniéndose **24** con un 96 % de rendimiento.



Esquema 8

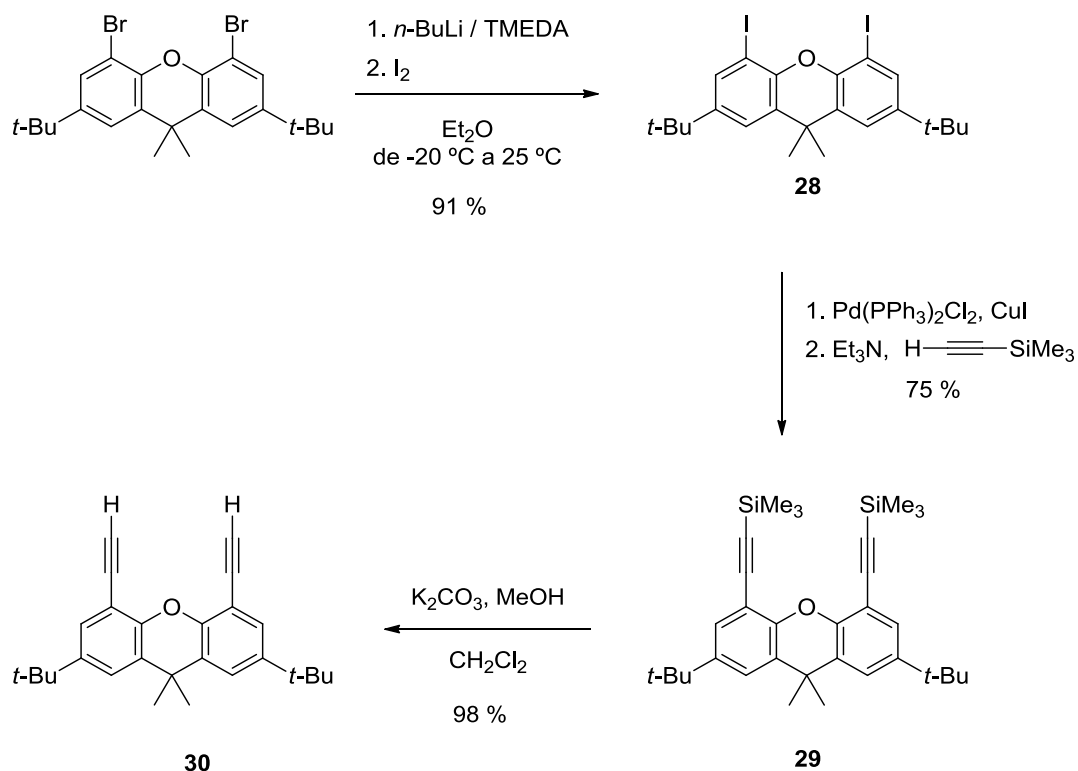
El complejo ciclometalado Au(C[^]N[^]C)Cl (**27**) se preparó de acuerdo con la secuencia mostrada en el *Esquema 9*. En este complejo también se incorporaron sustituyentes *n*-Bu en los anillos arilo para aumentar la solubilidad de los complejos finales. Un doble acoplamiento de la 2,6-dibromopiridina comercial con el ácido 4-*n*-butilfenilborónico dio lugar al ligando tridentado **25**. Seguidamente, se llevó a cabo la mercuriación de **25** con Hg(OAc)₂ y su posterior tratamiento con LiCl dio lugar al

compuesto **26**. Finalmente, la reacción de transmetalación y ciclometalación del segundo anillo aromático con KAuCl_4 permitió obtener el complejo **27** con un 57 % de rendimiento.



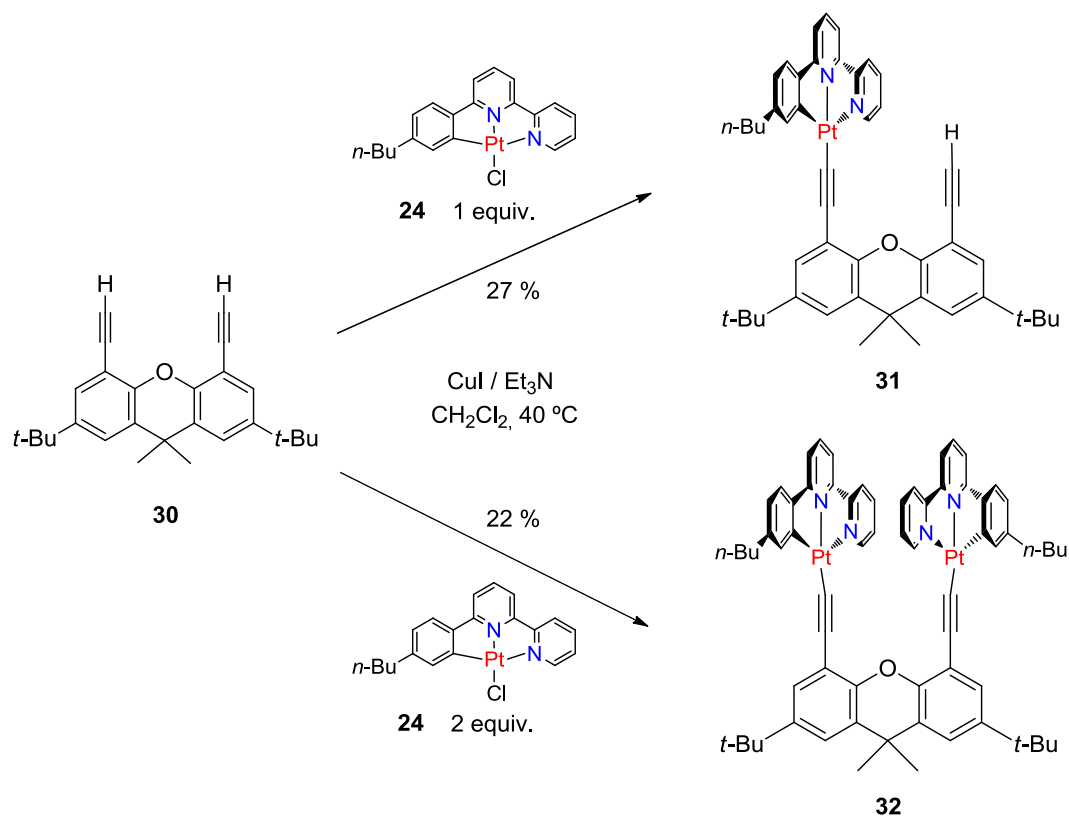
Esquema 9

La preparación del diino **30**, derivado de xanteno, se preparó siguiendo la secuencia mostrada en el *Esquema 10*. En primer lugar, se llevó a cabo la yodación del compuesto comercial 2,7-di-*tert*-butil-4,5-dibromo-9,9-dimetilxanteno, lo que suministró el derivado **28**. Un doble acoplamiento de Sonogashira con trimetilsililacetileno, seguido de la eliminación de los grupos sililo con K_2CO_3 , dio lugar al compuesto **30** con un 98 % de rendimiento.



Esquema 10

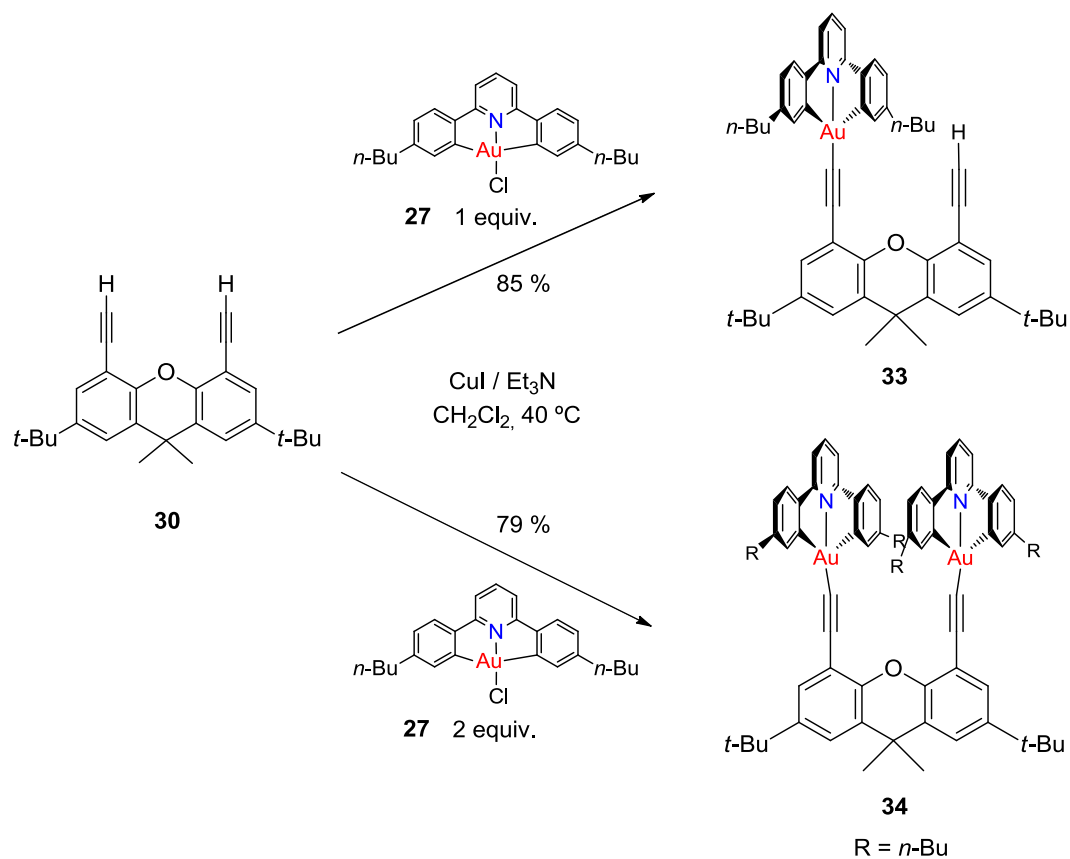
La preparación de los complejos mononuclear y homodinuclear de Pt(II) tuvo lugar por tratamiento del diino **30** con 1 o 2 equivalentes del complejo ciclometalado **24** en presencia de CuI y Et₃N. El proceso de purificación se llevó a cabo mediante una cromatografía en columna utilizando alúmina como fase estacionaria y empleando como eluyente una mezcla CH₂Cl₂-AcOEt (ver *Parte Experimental*). A continuación, el sólido obtenido se trituroó con una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (10:1) caliente, se filtró y se lavó con hexano caliente varias veces. Finalmente se consiguió aislar los complejos **31** y **32** aunque con bajos rendimientos, 27 % y 22 % respectivamente (*Esquema 11*).



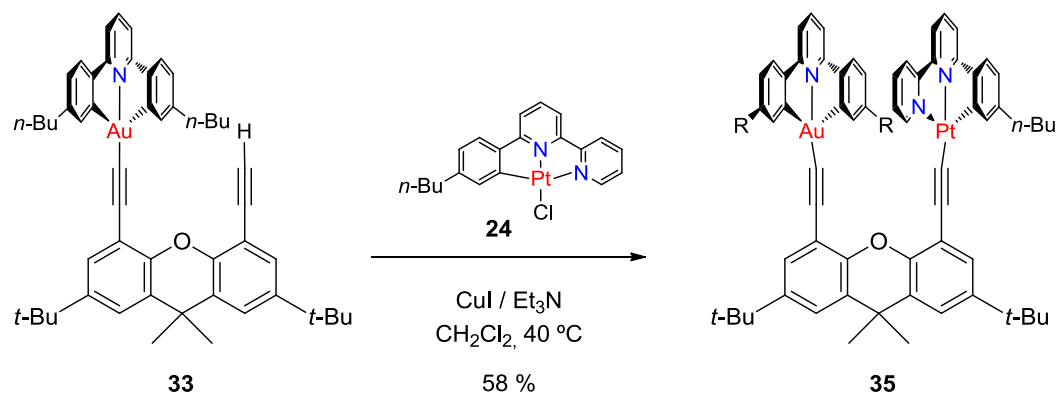
Esquema 11

Asimismo, los complejos mononuclear y homodinuclear de Au(III) se obtuvieron mediante el tratamiento del diino **30** con 1 o 2 equivalentes del complejo ciclometalado **27** en presencia de CuI y Et_3N . Este procedimiento proporcionó los complejos **33** y **34** respectivamente con buenos rendimientos, 85 % y 79 % respectivamente (*Esquema 12*).

El complejo heterodinuclear de Pt(II) y Au(III) se preparó mediante el tratamiento del complejo mononuclear de Au(III) **33** con el complejo ciclometalado de Pt(II) **24** en presencia de CuI y Et_3N . El complejo resultante **35** se aisló con un rendimiento del 58 % (*Esquema 13*).



Esquema 12



Esquema 13

2.2. Propiedades fotofísicas

Los datos fotofísicos de los complejos **31-35** se recogen en las *Tablas 3, 4 y 5*.

Tabla 3. Máximos de absorción y coeficientes de absorción molar para los complejos **31-35** en CH_2Cl_2 .

Complejo	Absorción $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
31	250 (60500), 284 (49700), 340sh (17100), 372 (12800), 442 (5190), 469sh (4620)
32	274 (93500), 320sh (41100), 342 (28800), 368sh (20900), 457 (7900)
33	248 (66200), 262sh (60600), 308 (19700), 375 (5120), 392 (6170), 413 (5100)
34	255 (113000), 314 (32400), 376 (8580), 393 (11200), 414 (8900)
35	260 (123000), 314 (47100), 380 (16800), 420 (9520), 465 (4850)

Tabla 4. Datos fotofísicos de los complejos **31-35** en CH_2Cl_2 a 298 K.

Complejo	Emisión $\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	τ / ns^a 298 K	Φ_{lum}^b $\times 10^2$	k_r^c $/ 10^3 \text{ s}^{-1}$	$\sum k_{\text{nr}}^c$ $/ 10^5 \text{ s}^{-1}$	$K_Q^{\text{O}_2 d}$ $/ 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
31	626	53 (45)	0.73	140	190	15
32	817	26 (24)	0.26	100	380	7.6
33	490, 522, 557sh	96 (89)	0.034	3.5	100	3.7
34	485, 518, 552, 600	5100 (1100)	1.0	2.0	1.9	3.3
35	639	47 (42)	0.76	160	210	12

(a) Valores en disoluciones sin desgasificar entre paréntesis. (b) Medido empleando una disolución acuosa de $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ como estándar. (c) Constante de velocidad radiativa, k_r , y constante de velocidad no radiativa, $\sum k_{\text{nr}}$; calculadas a partir del rendimiento cuántico y el tiempo de vida asumiendo la formación del estado emisor con una eficiencia unitaria; de tal manera que $k_r = \Phi_{\text{lum}}/\tau$ y $\sum k_{\text{nr}} = (1/\tau) - k_r$. (d) Constante de velocidad bimolecular para la desactivación por O_2 , calculada a partir de las intensidades relativas de la emisión en disoluciones desgasificadas y sin desgasificar y tomando $[\text{O}_2] = 2.2 \text{ mM}$ en CH_2Cl_2 a presión atmosférica y a 298 K.

Tabla 5. Datos fotofísicos de los complejos **31-35** a 77 K en éter etílico/isopentano/etanol (2:2:1 v/v)

Complejo.	Emisión a 77 K	
	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\tau / \mu\text{s}$
31	546, 581	6.7
32	715	1.0
33	483, 518, 554, 599	220
34	478, 516, 550, 596	275
35	549, 589, 640sh	5.4

2.2.1. Complejos mononuclear y homodinuclear de Pt(II)

El complejo mononuclear **31** muestra el espectro de absorción característico de un complejo ciclometalado de Pt(II) con ligandos C^NN, presentando bandas de intensidad moderada en la región de 400 – 500 nm correspondientes a las transiciones ¹MLCT (Figura 71).^{61,161} El compuesto emite en disolución a temperatura ambiente y muestra una banda de emisión desestructurada con un $\lambda_{\text{máx}} = 626$ nm, un $\Phi_{\text{lum}} = 7.3 \times 10^{-3}$ y un $\tau = 53$ ns. Si lo comparamos con el complejo C^NN análogo que contiene un ligando auxiliar fenilacetileno, Pt(phbpy)(C≡C-Ph), para el que se han descrito unos valores de $\lambda_{\text{máx}} = 582$ nm, $\Phi_{\text{lum}} = 4 \times 10^{-2}$ y un $\tau = 0.4 \mu\text{s}$,⁶¹ observamos un desplazamiento de la emisión hacia el rojo y una constante de velocidad no radiativa un orden de magnitud superior para el sistema compuesto por la unidad de xanteno.

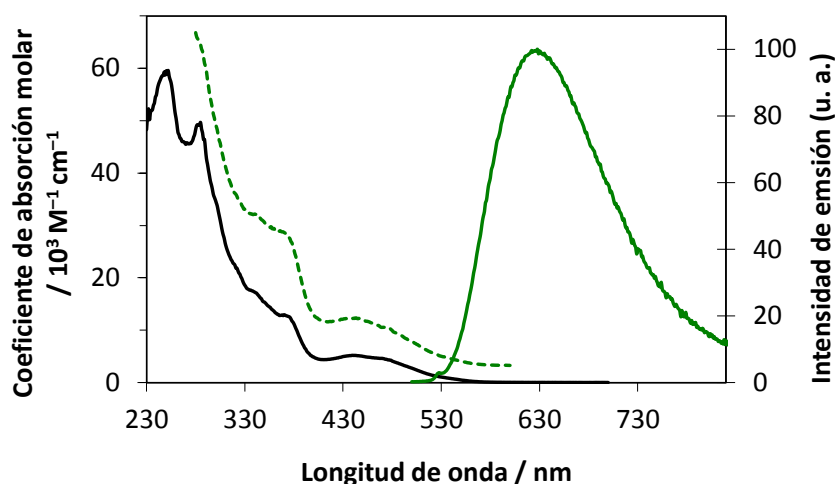


Figura 71. Espectros de absorción (negro), excitación (verde discontinuo) y emisión (verde) del complejo **31** en CH₂Cl₂ a 298 K.

El espectro de emisión del complejo dinuclear **32** es muy diferente al del complejo mononuclear **31** (Figura 72). El complejo **32** muestra una emisión notablemente desplazada hacia el rojo en comparación con el complejo **31**, con un máximo en la región del espectro del IR cercano ($\lambda_{\text{máx}} = 815$ nm). Este desplazamiento hacia el rojo podría ser debido a la formación de un estado MMLCT, que implicaría una interacción intramolecular entre los dos centros metálicos. Una interacción ya

⁶¹ Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N.; Lee, S.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.

¹⁶¹ Lai, S.-W.; M. Chan, C.-W.; Cheung, T.-C.; Peng, S.-M.; Che, C.-M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046-4055.

existente en el estado fundamental daría lugar a una banda adicional de menor energía en el espectro de absorción del complejo **32**. Aunque los espectros de absorción de los complejos **31** y **32** son muy similares entre sí, en el espectro de excitación del complejo dinuclear se puede observar un ligero aumento de la absorción de la banda de menor energía, sugiriendo algún tipo de interacción entre los dos centros metálicos en el estado fundamental.

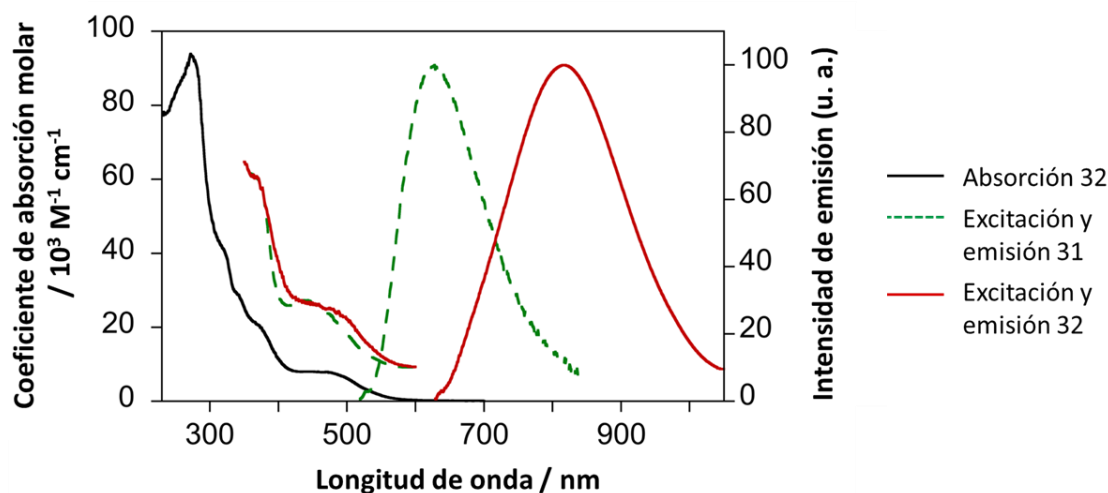


Figura 72. Espectro de absorción del compuesto **32** (negro) en CH_2Cl_2 a 298 K; espectros de excitación y emisión de los complejos **31** (verde discontinuo) y **32** (rojo) en CH_2Cl_2 a 298 K.

2.2.2. Complejos mononuclear y homodinuclear de Au(III)

Como se muestra en la *Figura 73* el espectro de absorción del complejo mononuclear **33** muestra una banda alrededor de 400 nm de intensidad moderada y estructura vibrónica, muy similar a las que Yam y colaboradores describieron para los complejos $\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})$ y que fueron asignadas a transiciones IL, basadas en el ligando $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$, con una pequeña participación del metal.²⁰⁸ El compuesto **33** muestra una banda de emisión estructurada, con una $\lambda_{\text{máx}} = 485 \text{ nm}$, asignada al correspondiente estado ^3IL con una pequeña participación del metal. La emisión es muy débil, con un rendimiento cuántico de 3.4×10^{-4} .

²⁰⁸ Yam, V.W.-W.; Wong, K.M.-C.; Hung, L.-L.; Zhu, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3107-3110.

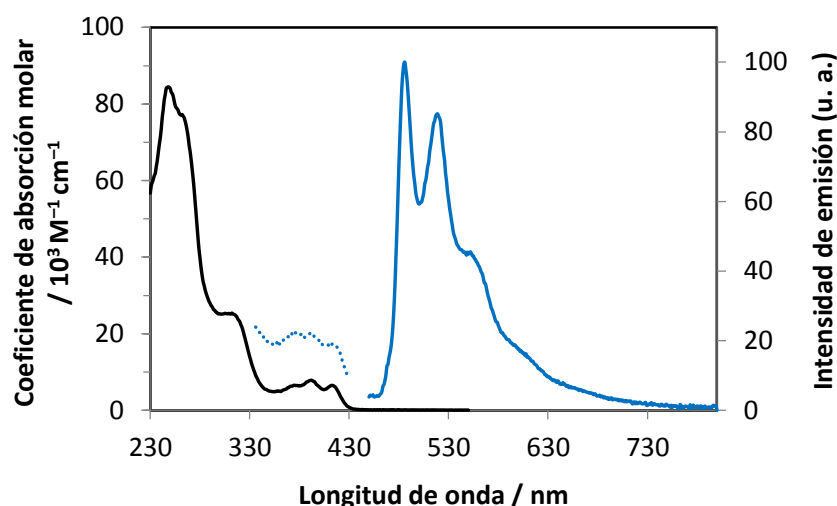


Figura 73. Espectros de absorción (negro), excitación (azul discontinuo) y emisión (azul) del complejo **33** en CH_2Cl_2 a 298 K.

El complejo mononuclear **33** y el complejo homodinuclear **34** muestran prácticamente el mismo perfil de absorción, sin evidencia de una banda de menor energía para el complejo **34** que sugiera algún tipo de interacción intramolecular de tipo metal-metal en el estado fundamental. Asimismo, los espectros de emisión de ambos complejos son muy similares, aunque el complejo **34** muestra un ligero aumento de la intensidad relativa de las bandas vibracionales $\nu = 1$ y $\nu = 2$ (Figura 74). Sin embargo, el tiempo de vida de luminiscencia y el rendimiento cuántico de **34** son alrededor de cincuenta veces superiores que los correspondientes para el complejo **33**. Las constantes de velocidad radiativa y no radiativa confirman que este aumento se debe a una disminución de la velocidad de los procesos no radiativos en el complejo dinuclear (Tabla 4). Este resultado sin precedentes resulta muy interesante ya que podría sugerir que la presencia de la segunda unidad de Au(III) protege parcialmente a la otra de las posibles vías de desactivación, como por ejemplo las que implican las moléculas de disolvente. Asimismo, podría ocurrir que la rigidez de la estructura fuese clave para la disminución de los procesos no radiativos. El movimiento de los complejos ciclometalados $\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})$ en **34** es claramente más limitado que en el complejo **33**. En relación con este comportamiento, también se ha observado una mejora en las propiedades emisoras de algunos complejos de Ru(II) con anillos arilo en

una disposición paralela al plano de un ligando terpiridina, lo cual proporciona aparentemente una protección estérica frente a una desactivación no radiativa.²²⁰

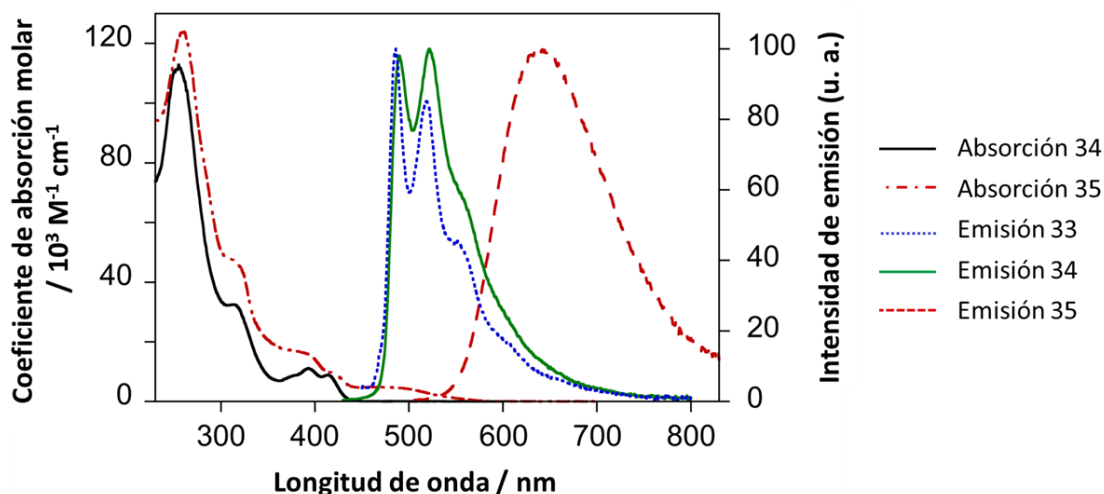


Figura 74. Espectros de absorción de los compuestos **34** (negro) y **35** (rojo discontinuo) en CH_2Cl_2 a 298 K; espectros de emisión de los compuestos **33** (azul discontinuo), **34** (verde) y **35** (rojo discontinuo) en CH_2Cl_2 a 298 K.

2.2.3. Complejo heterodinuclear de Pt(II) y Au(III)

El espectro de absorción del complejo heterodinuclear de Pt(II) y Au(III), **35**, muestra rasgos tanto del espectro de absorción del complejo **31** como del complejo **33**. De hecho, el espectro de absorción experimental de **35** es muy similar al espectro resultante de la suma de los espectros de absorción de los dos complejos mononucleares (*Figura 75*). Por otro lado, la excitación del complejo **35** a cualquier $\lambda > 250$ nm a temperatura ambiente muestra una única banda de emisión de una energía muy similar a la que observamos en el complejo mononuclear de Pt(II) **31** (*Figura 74*). El rendimiento cuántico y el tiempo de vida correspondientes para esta banda son también muy similares a los del complejo **31**. De acuerdo con estos datos, no hay evidencia de una posible emisión por parte de la unidad de Au(III). Además, a diferencia de la unidad de Pt, la unidad de Au no se puede excitar selectivamente en el complejo **35**. Sin embargo, el hecho de que se observe un única banda de emisión muy similar a la del complejo **31**, independientemente de la longitud de onda de excitación, junto con la gran similitud de los espectros de absorción y excitación (*Figura 76*),

²²⁰ Barigelletti, F.; Ventura, B.; Collin, J. P.; Kayhanian, R.; Gaviña, P.; Sauvage, J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 113-119.

sugiere que tras la excitación de la unidad de Au tiene lugar una rápida transferencia de energía a la unidad de Pt. Aunque no hay evidencia de una interacción entre las dos unidades metálicas en el estado fundamental, la estrecha proximidad de dichas unidades facilita la transferencia de energía a través de espacio. A 77 K, cuando excitamos con una $\lambda = 393$ nm se puede observar una banda de emisión adicional con una intensidad muy débil correspondiente a la unidad de Au (*Figura 77*). Esto podría indicar una disminución de la velocidad con la que transcurre la transferencia de energía, o más bien la reducción de otros procesos no radiativos de la unidad de Au(III), tal como parece indicar el aumento del tiempo de vida a 77 K en el complejo mononuclear de Au(III) **33** ($\tau = 220 \mu\text{s}$,

Tabla 4).

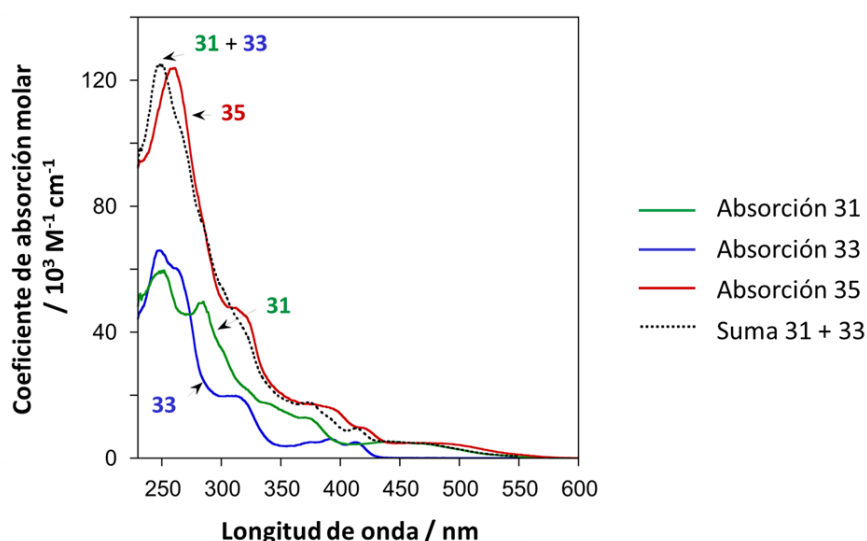


Figura 75. Espectro de absorción de los complejos **31** (verde), **33** (azul) y **35** (rojo) en CH_2Cl_2 a 298 K; espectro resultante de la suma de los espectros de absorción de los complejos **31** y **33** (negro discontinuo).

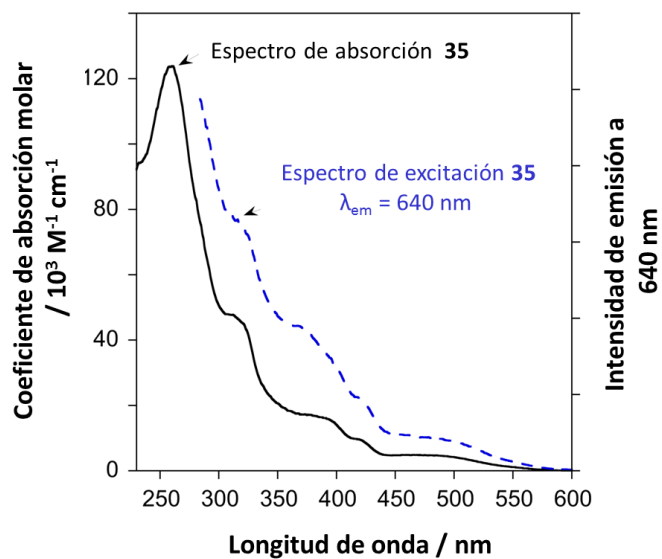


Figura 76. Espectro de absorción (negro) y excitación (azul discontinuo) del compuesto **35** en CH_2Cl_2 a 298 K.

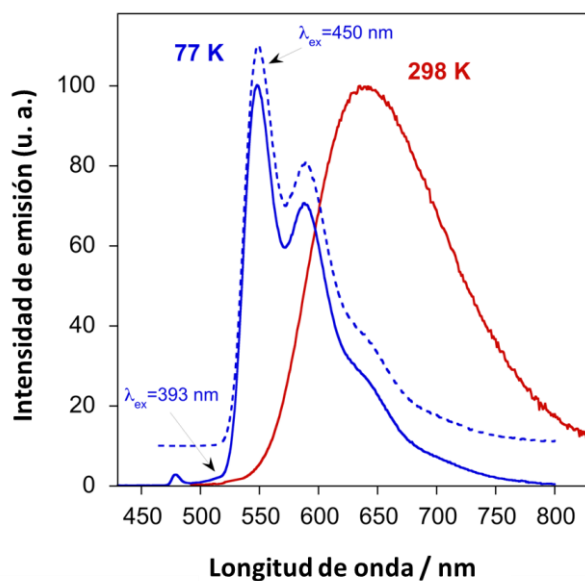


Figura 77. Espectros de emisión del complejo **35** en CH_2Cl_2 a 298 K (rojo) y a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v; azul). La línea azul discontinua muestra el espectro de emisión cuando se excita selectivamente la unidad de Pt ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$). La línea sólida muestra el espectro de emisión cuando se excita a una $\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$, donde las unidades de Pt y Au deberían de absorber por igual, ya que a dicha longitud de onda los compuestos **31** y **33** presentan el mismo coeficiente de absorción molar.

3. Complejo trimetálico de Au(III), Pt(II) e Ir(III) con ligandos ciclometalados y ligandos alquinilo como conectores

Como se ha podido observar en el trabajo descrito anteriormente, los complejos ciclometalados de Au(III) y Pt(II) han demostrado ser unos buenos emisores fosforescentes, incluso a temperatura ambiente. Por otro lado, la incorporación de un complejo ciclometalado de Ir(III) podría proporcionar un marco de emisión más amplio y unas propiedades luminiscentes muy competitivas. Por ello, y como continuación del estudio de las propiedades luminiscentes de sistemas multimetálicos con complejos ciclometalados, se ha llevado a cabo el diseño y la síntesis de un sistema trimetálico compuesto por complejos ciclometalados que contienen Au(III), Pt(II) e Ir(III) (*Figura 78*).

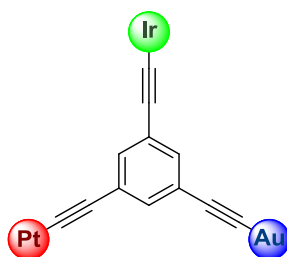


Figura 78. Estructura del complejo trinuclear de Pt(II), Au(III) e Ir(III).

El diseño de este complejo incluía el empleo de ligandos alquinilo como conectores con el propósito de construir un sistema rígido, donde los átomos metálicos se encuentren lo suficientemente alejados en el espacio para que no tengan lugar interacciones de tipo metal-metal y poder aprovechar su emisión intrínseca para la obtención de una emisión en un amplio intervalo del espectro UV-Visible.

Además del complejo trimetálico, se ha llevado cabo la síntesis de los respectivos complejos mono- y heterodinucleares (*Figura 79*), con el fin de comparar y obtener más información sobre las propiedades luminiscentes de estos sistemas.

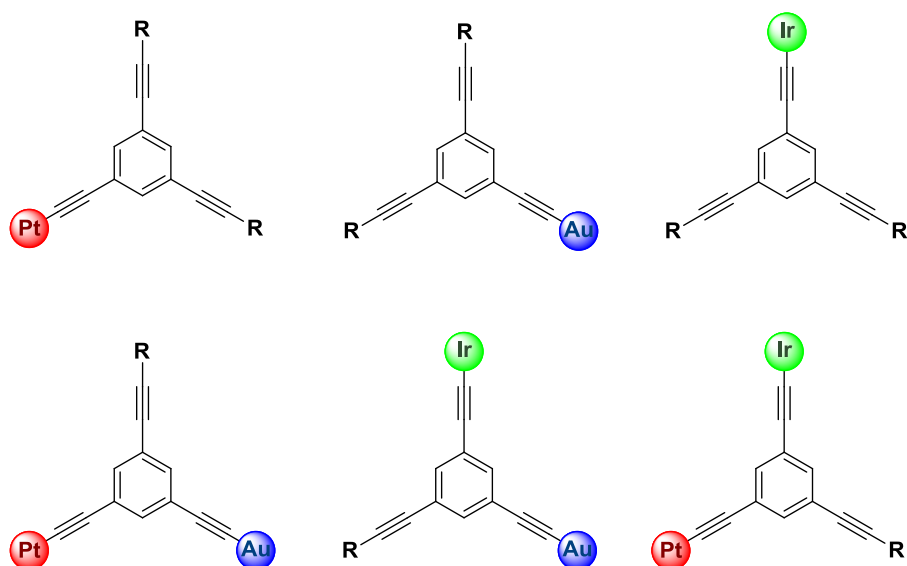


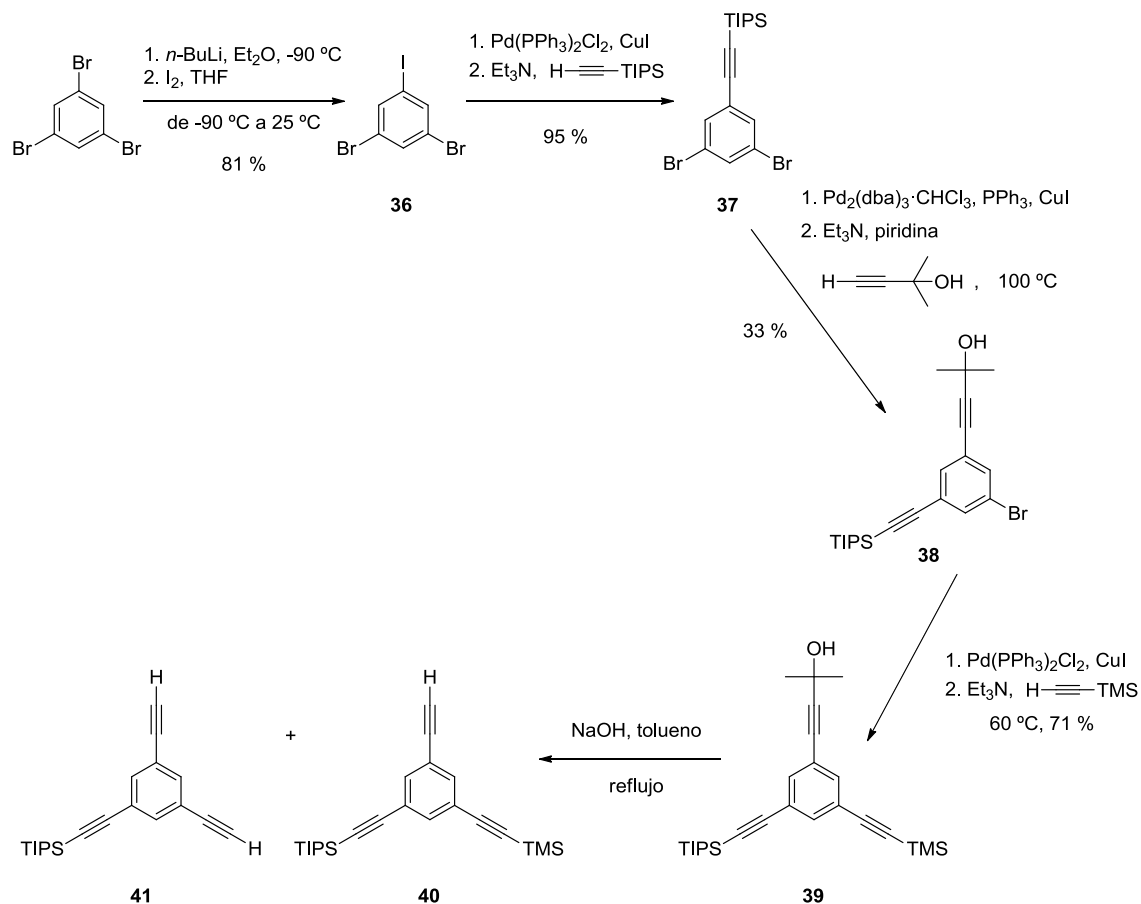
Figura 79. Estructura de los complejos mono- y heterodinucleares de Pt(II), Au(III) e Ir(III).

3.1. Síntesis

3.1.1. Síntesis de los complejos mononucleares de Pt(II), Au(III) e Ir(III)

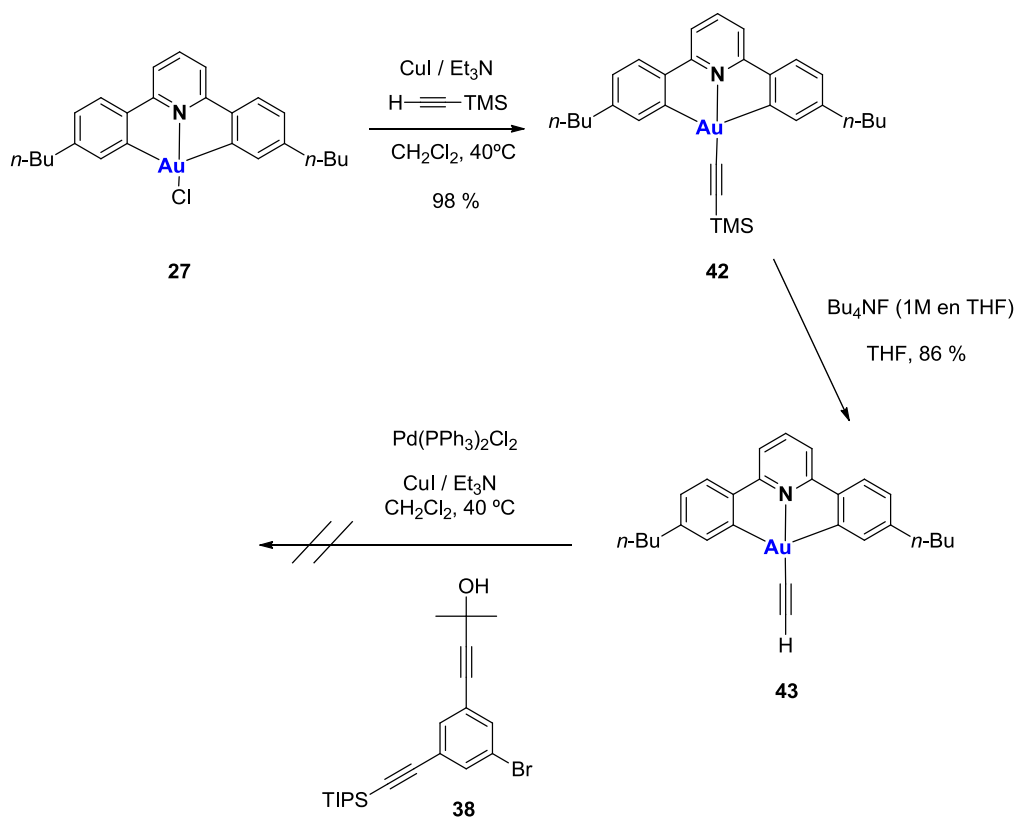
El planteamiento inicial para la síntesis de los complejos mononucleares consistía en la preparación de un esqueleto central compuesto por un benceno 1,3,5-trisustituido con los conectores alquinilo protegidos en su posición terminal con diferentes grupos. La posterior desprotección selectiva de los mismos permitiría ir incorporando secuencialmente los complejos ciclometalados. De acuerdo con este plan, se siguió la ruta sintética que se muestra en el *Esquema 14*. En primer lugar, se llevó a cabo el tratamiento del 1,3,5-tribromobenceno comercial con *n*-BuLi y su posterior tratamiento con I₂ dio lugar al derivado 1,3-dibromo-5-yodobenceno (**36**). Seguidamente se llevó a cabo un acoplamiento de Sonogashira con triisopropilsililacetileno que proporcionó el compuesto **37**. Dos acoplamientos posteriores, primero con un equivalente de 2-metil-3-butin-2-ol y después con trimetilsililacetileno, permitieron obtener el compuesto **39**. De los tres grupos protectores se decidió eliminar primero el grupo que contiene el alcohol, debido a que es el grupo que requiere unas condiciones de desprotección más agresivas y su posterior eliminación podría dar lugar a la descomposición de los complejos ciclometalados que hubieran sido ya incorporados a la estructura. Sin embargo, el

tratamiento del compuesto **39** con NaOH en tolueno a reflujo, dio lugar al compuesto **40** junto con el compuesto resultante de la eliminación adicional del grupo trimetilsililo (**41**). Dichos compuestos poseen una polaridad muy parecida, por lo que la separación mediante la correspondiente cromatografía en columna no fue posible.



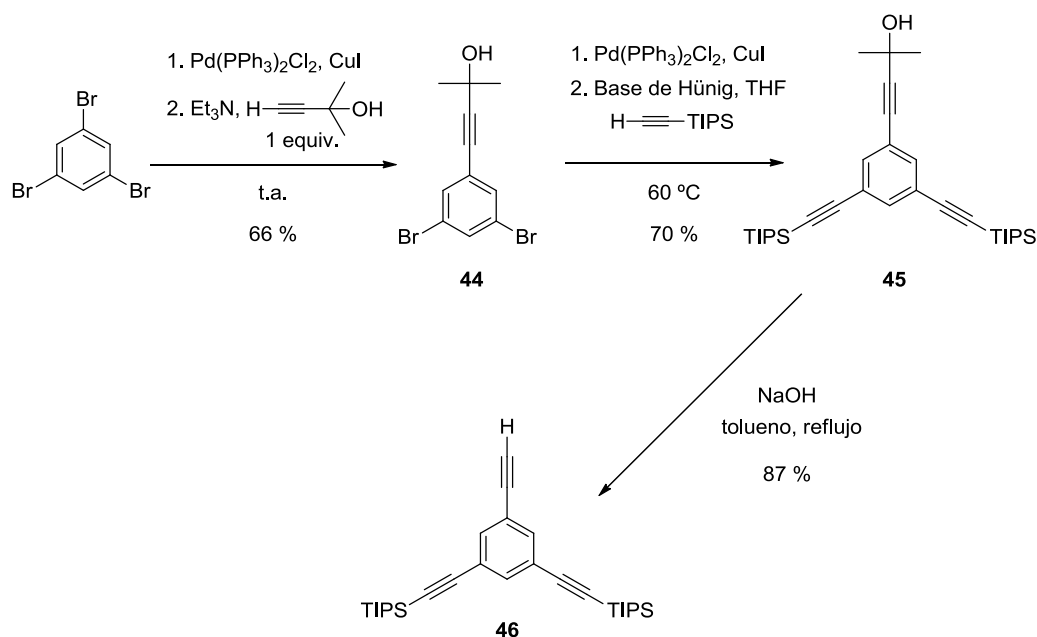
Para salvar este obstáculo se consideró una vía alternativa que consistía en aprovechar el compuesto **38**, con dos grupos alquínico ya protegidos, realizando su acoplamiento directo con un alquino que incorporase uno de los complejos ciclotmetalados (*Esquema 15*). En este sentido, se escogió el complejo ciclotmetalado de Au(III) **27**, sintetizado como se mencionó previamente, debido a que este complejo presenta una mayor estabilidad y sus derivados son más fáciles de manipular y purificar en comparación con los derivados de Pt(II) e Ir(III). El complejo de Au(III) se preparó mediante la alquínación de **27** con trimetilsilacetileno y la posterior eliminación del grupo sililo, lo que permitió obtener el alquino **43** con buen rendimiento (86 %). El acoplamiento de Sonogashira de **38** con **43** dio lugar a una

mezcla compleja que contenía, entre otros productos, el producto de homoacoplamiento del alquino.

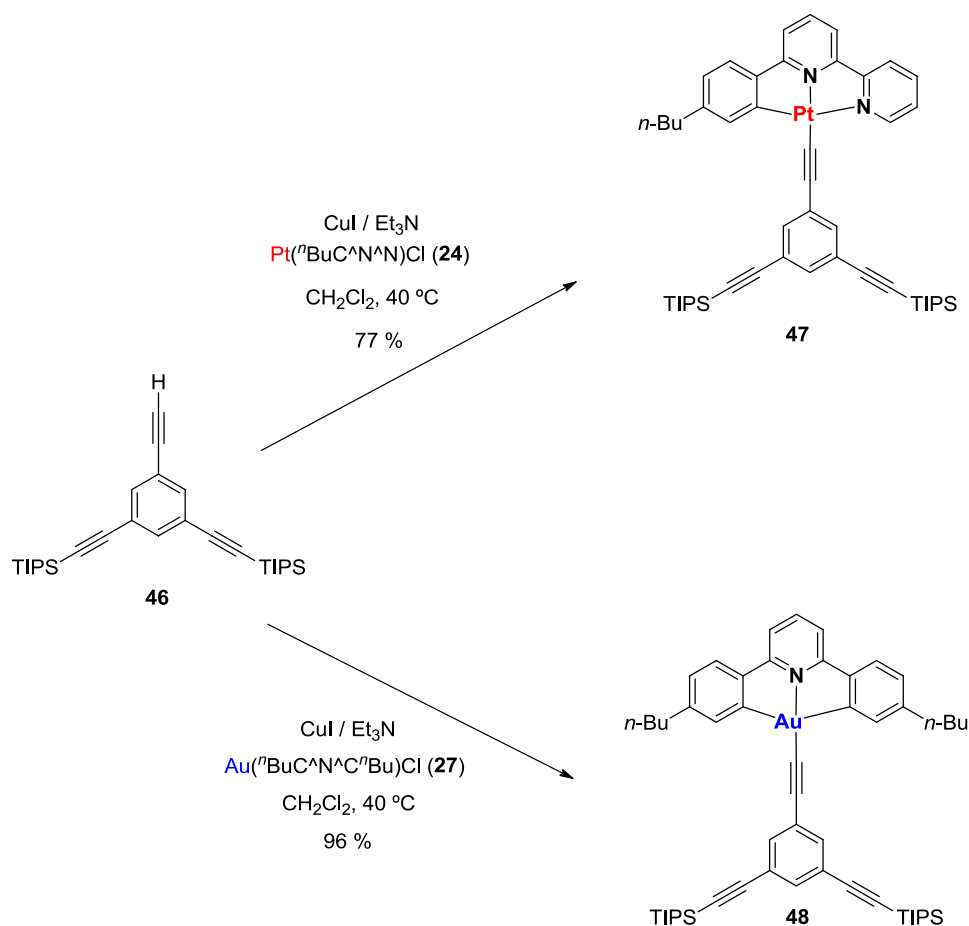


Esquema 15

A la vista de estas dificultades, se decidió abordar la síntesis de los complejos mononucleares a partir de un esqueleto central con dos alquinos protegidos con el mismo grupo y un tercer alquino libre donde incorporar posteriormente los diferentes complejos ciclometalados (*Esquema 16*). En primer lugar, se llevó a cabo la reacción de acoplamiento del 1,3,5-tribromobenceno con un equivalente de 2-metil-3-butin-2-ol, lo que suministró el alquino **44**. Seguidamente, un doble acoplamiento de **44** con trimetilsilacetileno y la eliminación del grupo que contiene el alcohol permitió obtener el compuesto **46**.

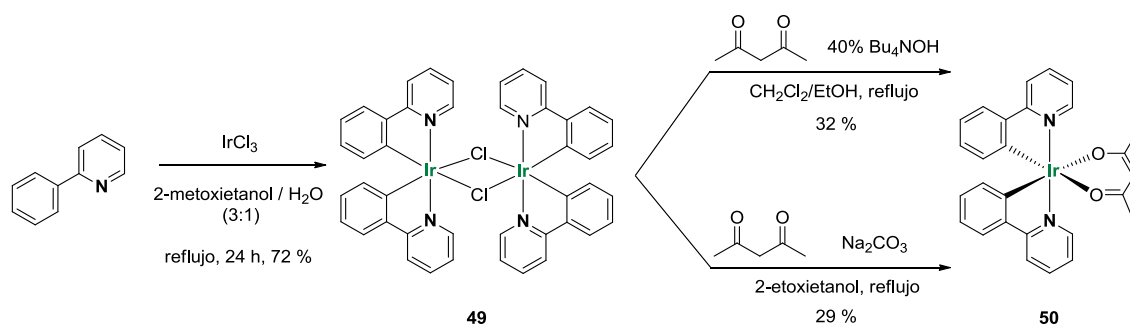
**Esquema 16**

El tratamiento del compuesto **46** con los complejos ciclometalados **24** y **27**, sintetizados como se mencionó previamente, condujo a los complejos mononucleares de $\text{Pt}(\text{II})$ **47** y $\text{Au}(\text{III})$ **48** con rendimientos del 77 % y 96 % respectivamente (*Esquema 17*). Debido a los problemas de solubilidad que presentaban este tipo de complejos se decidió finalmente no desproteger los grupos TIPS, ya que dicho grupo confiere una notable solubilidad a los complejos, facilitando la manipulación y la caracterización de los mismos.



Esquema 17

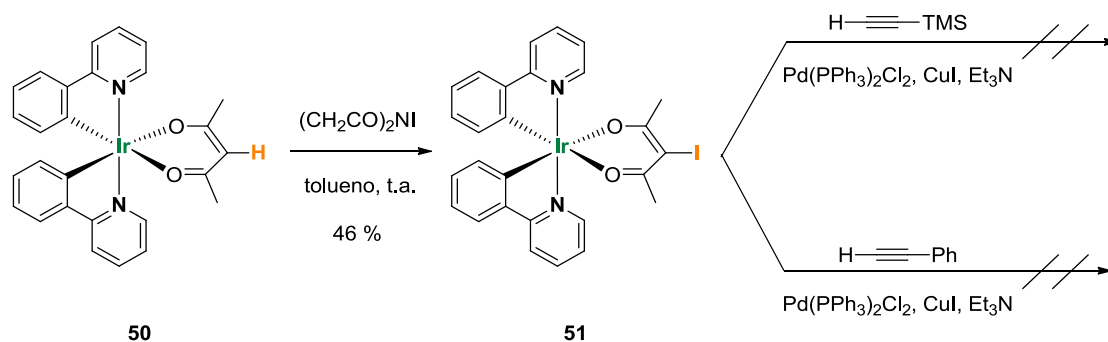
La preparación del complejo mononuclear de Ir(III) resultó algo más complicada. En primer lugar, se comenzó por la síntesis del complejo ciclometalado de Ir(III) **50** (*Esquema 18*). El tratamiento de la 2-fenilpiridina comercial con IrCl_3 en 2-metoxietanol/ H_2O a reflujo dio lugar al dímero **49**. A continuación se ensayaron dos vías para la incorporación del ligando acac. En la primera, el dímero **49** se trató con acetilacetona y Bu_4NOH en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ a reflujo. En la segunda, se empleó Na_2CO_3 como base en 2-etoxietanol a reflujo. En ambos casos se obtuvo el complejo **50** con rendimientos del 30 % aproximadamente.



Esquema 18

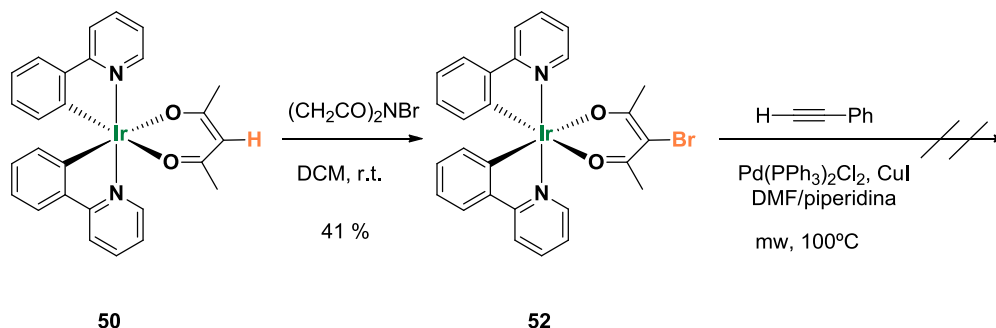
De igual forma que para los complejos mononucleares de Pt(II) y Au(III) previamente obtenidos y una vez sintetizado el complejo **50**, el siguiente paso era el acoplamiento con el alquino libre del compuesto **46**. Para ello, se adoptó un procedimiento descrito en la bibliografía para un complejo de Ru(III).²²¹ Aprovechando la reactividad cuasi-aromática de la posición y del anillo quelato β -diacetonato, el procedimiento consistía en la yodación de dicha posición seguido del acoplamiento de un grupo etinilo. La yodación del complejo **50** con *N*-yodosuccinimida permitió obtener el compuesto **51** (Esquema 19). Dada la inestabilidad y la baja solubilidad dicho complejo, no se pudo purificar mediante cromatografía en columna, sin embargo este compuesto pudo obtenerse con un 46 % de rendimiento mediante su precipitación y sucesivos lavados con tolueno. A continuación, en una primera aproximación se intentó llevar a cabo el acoplamiento del derivado yodado **51** con trimetilsilacetileno y fenilacetileno, empleando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ y CuI como catalizadores, bajo diferentes condiciones de reacción. Las variaciones en el número de equivalentes del alquino empleado y del tiempo de adición del mismo, así como del tiempo de reacción y de la temperatura, dieron lugar en todos los casos a mezclas complejas de compuestos donde se pudieron observar derivados del producto de homoacoplamiento de los alquinos y productos de descomposición del complejo de Ir(III).

²²¹ Kasahara, Y.; Hoshino, Y.; Kajitani, M.; Shimizu, K.; Sato, G. P. *Organometallics* **1992**, *11*, 1968-1971.



Esquema 19

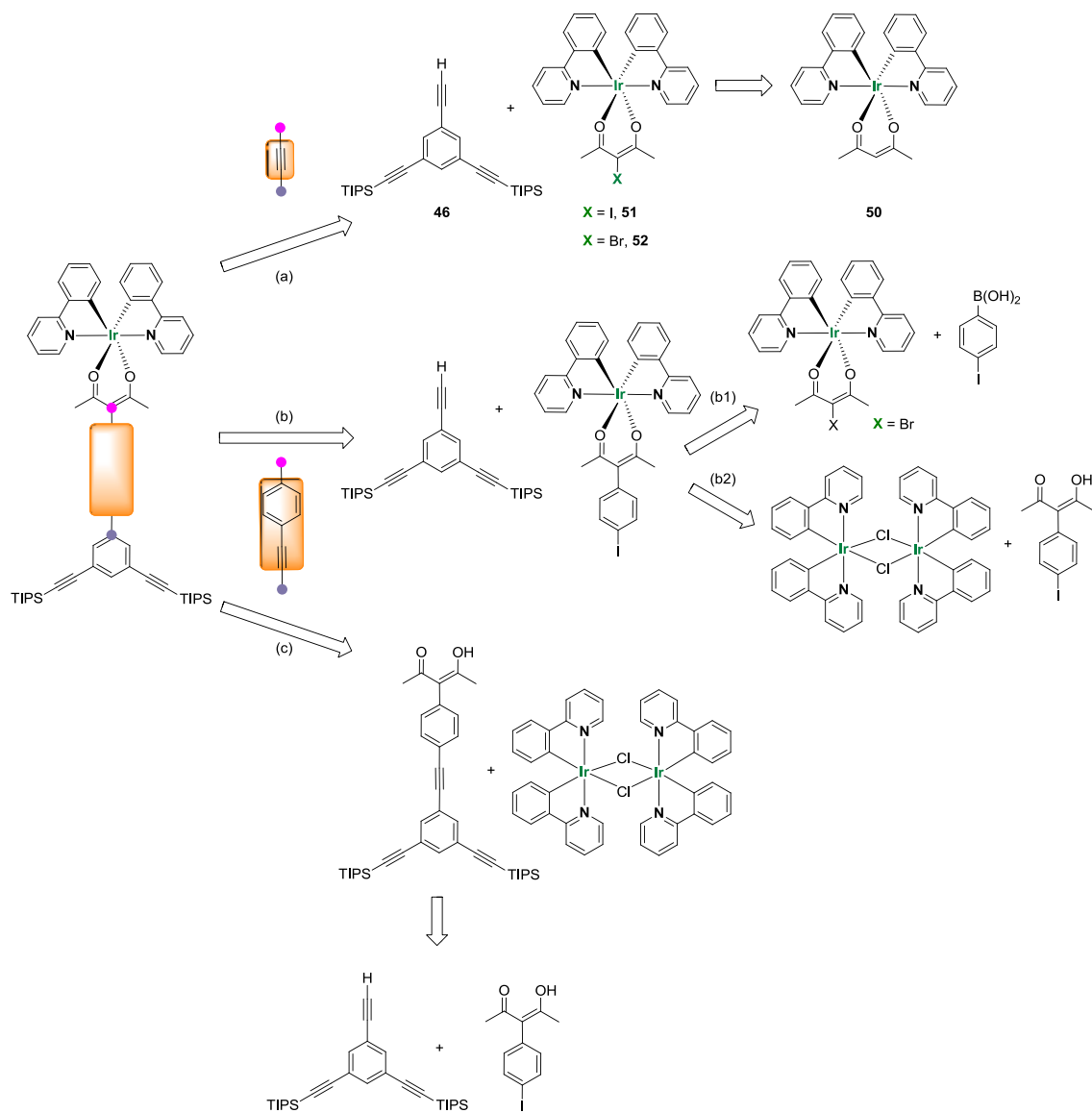
En una segunda aproximación, se ensayó un procedimiento análogo al descrito en la bibliografía para un complejo de Ru(II).²²² La bromación del complejo **50** con *N*-bromosuccinimida permitió obtener el complejo **52** con un 41 % de rendimiento (*Esquema 20*). En este caso, el derivado bromado presentaba una mayor estabilidad y fue posible su purificación mediante cromatografía en columna utilizando alúmina como fase estacionaria. Seguidamente, se intentó acoplar con fenilacetileno usando $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ y CuI como catalizadores en piperidina y la mezcla de reacción se irradió con microondas. En primera instancia, se mantuvo la mezcla bajo estas condiciones de reacción durante 1h (*Esquema 20*). Transcurrido este tiempo se observaron mezclas complejas que contenían derivados del producto de homoacoplamiento del alquino y productos de descomposición del complejo de Ir(III). Con el fin de llevar a cabo un seguimiento más pormenorizado de la reacción, la mezcla de reactivos se sometió a las mismas condiciones durante ciclos consecutivos de 15 minutos, después de cada uno de los cuales se tomó una muestra que fue analizada, observando en todos los casos de nuevo mezclas complejas.



Esquema 20

²²² Munery, S.; Jaud, J.; Bonvoisin, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 975-977.

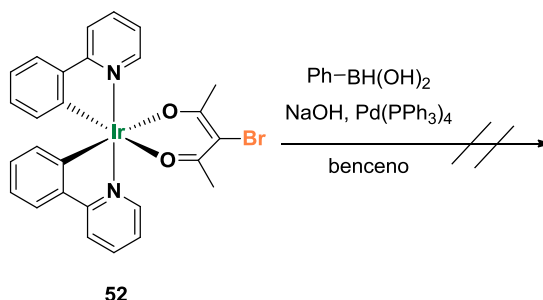
Dada la dificultad de enlazar el grupo alquinilo al ligando acetilacetonato en el complejo de Ir(III) **50** (vía *a*, Esquema 21), se consideró la opción de modificar el conector de dicho complejo con el fin de facilitar su introducción en el esqueleto rígido sin modificar sustancialmente la naturaleza de la conexión. En este sentido se seleccionó como nuevo conector un sistema formado por un alquino unido a benceno (vías *b* y *c*, Esquema 21).



Esquema 21

Una vez seleccionado el nuevo conector se consideró la posibilidad de unir el alquinilo del esqueleto rígido con el complejo de Ir, el cual ya incorporaría en la posición γ del ligando acetilacetonato el anillo de benceno convenientemente funcionalizado. Para ello, en una primera aproximación, se siguió un procedimiento

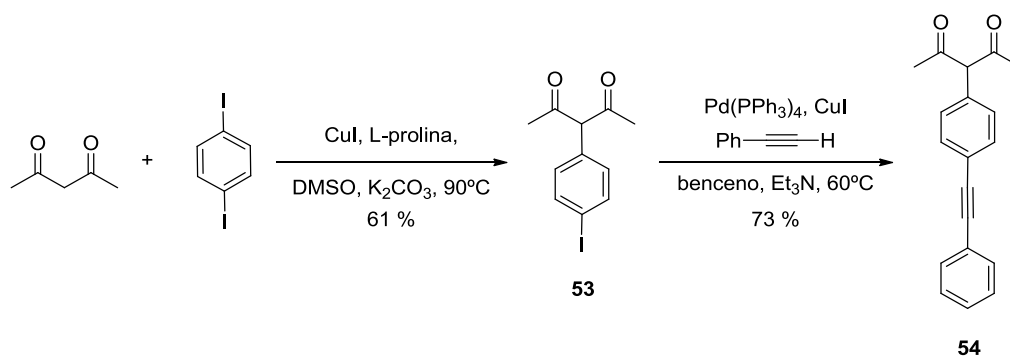
descrito en la bibliografía para un complejo de Cr(III) (vía b1, Esquema 21).²²³ De acuerdo con este procedimiento se intentó llevar a cabo una reacción de tipo Suzuki a partir del complejo **52** con ácido fenilborónico en presencia de Pd(PPh₃)₄ (Esquema 22). Como resultado se obtuvo una mezcla compleja de compuestos, donde se pudieron observar productos de descomposición del complejo **52**.



Esquema 22

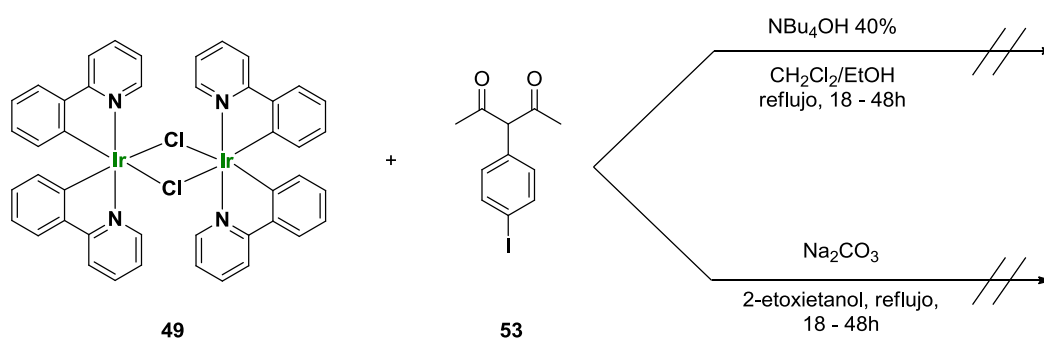
Con el fin de solventar las dificultades encontradas hasta ese momento, se planteó como otra opción la funcionalización de la acetilacetona con objeto de obtener un precursor adecuado del ligando de tipo acac que pudiera someterse posteriormente al proceso de complejación (vías b2 y c, Esquema 21). Para ello, se llevó a cabo la síntesis de los derivados **53** y **54** (Esquema 23). Por un lado, la preparación del derivado yodado **53** se llevó a cabo con la intención de que una vez complejoado, pudiese tener lugar la reacción de acoplamiento de Sonogashira con el alquino **46** (vía b2, Esquema 21). Por otro lado, el compuesto **54** se sintetizó se como un modelo que representara un ligando acac unido mediante el conector elegido al esqueleto rígido del compuesto, sobre el que poder evaluar el funcionamiento del porceso de complejación con el dímero **49** (vía c, Esquema 21). Una mezcla formada por acetilacetona y 1,4-diiodobenceno se trató con CuI, L-prolina y K₂CO₃ en DMSO a 90 °C, lo que dio lugar al compuesto **53** con un 61 % de rendimiento. El compuesto **54** se preparó, por acoplamiento del compuesto **53** con fenilacetileno, con un 73 % de rendimiento.

²²³ Nakano, Y.; Baba, A.; Adachi, T.; Noguchi, T. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 321, 149-152.

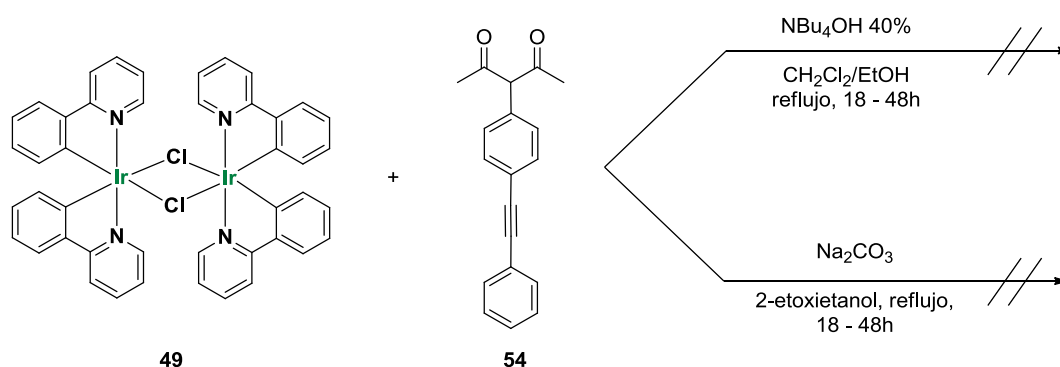


Esquema 23

Seguidamente se llevó a cabo la reacción de los compuestos **53** y **54** con el dímero **49** bajo las condiciones empleadas anteriormente para el complejo **50** (*Esquemas 24 y 25*). En ninguno de los casos se obtuvieron los compuestos deseados, las mezclas complejas resultantes contenían, entre otros compuestos, productos de descomposición del dímero **49**.

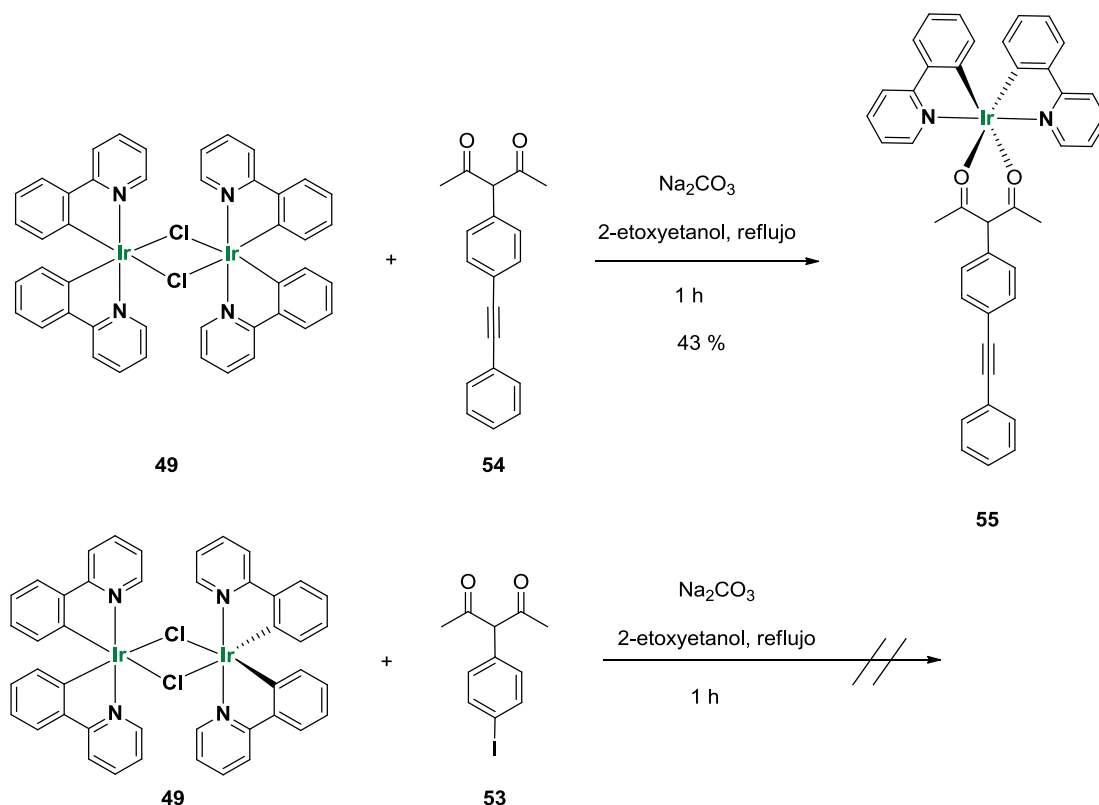


Esquema 24



Esquema 25

De acuerdo con el procedimiento descrito en una patente del año 2009, se decidió realizar unos ensayos disminuyendo el tiempo de reacción en el proceso de complejación del derivado de acac con el dímero **49**.²²⁴ En el caso del derivado **54** la reacción tuvo lugar con éxito, obteniéndose el complejo ciclometalado de Ir(III) **55** con un 43 % de rendimiento. Sin embargo, la reacción sobre el derivado **53** condujo a productos de descomposición del dímero de partida **49** (*Esquema 26*).



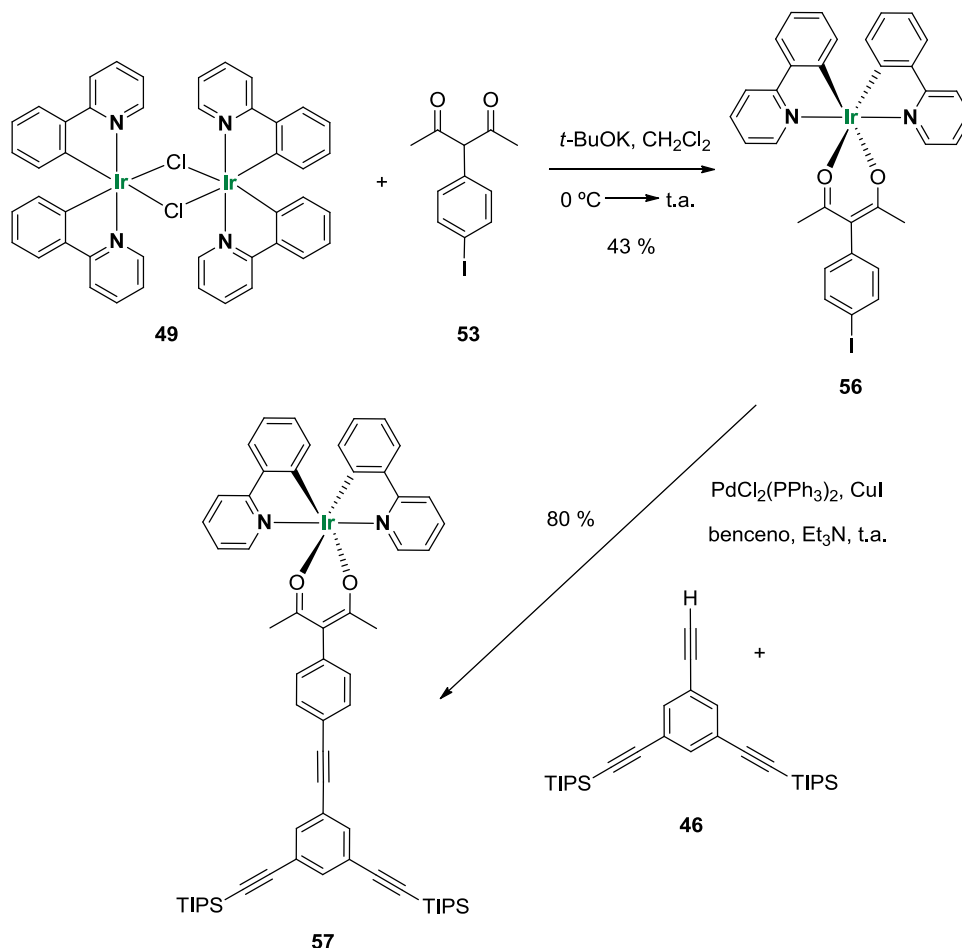
Esquema 26

Simultáneamente a nuestro trabajo de investigación, Castellano, Ziesel y colaboradores publicaron una serie de complejos ciclometalados de Ir(III) con ligandos acac, muy similares a los de nuestro objetivo, cuya síntesis transcurría bajo unas condiciones de reacción mucho más suaves que las descritas en el procedimiento estándar.²²⁵ Así, de acuerdo con estas nuevas condiciones, el tratamiento del ligando **53** con *t*-BuOK a 0 °C y su posterior tratamiento con el dímero **49** dio lugar al derivado yodado **56**, aislándose con un 43 % de rendimiento. Finalmente, se llevó a cabo la

²²⁴ Ma, B.; Kwong R.; Mackenzie, P. B.; Mackenzie, E. Patente U. S. 253910 (**2009**).

²²⁵ Spaenig, F.; Olivier, J.-H.; Prusakova, V.; Retailleau, P.; Ziesel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10859-10871.

reacción de acoplamiento con el compuesto **46**, en presencia de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ y CuI , lo que proporcionó el complejo mononuclear de $\text{Ir}(\text{III})$ **57** con un 80 % de rendimiento (*Esquema 27*).

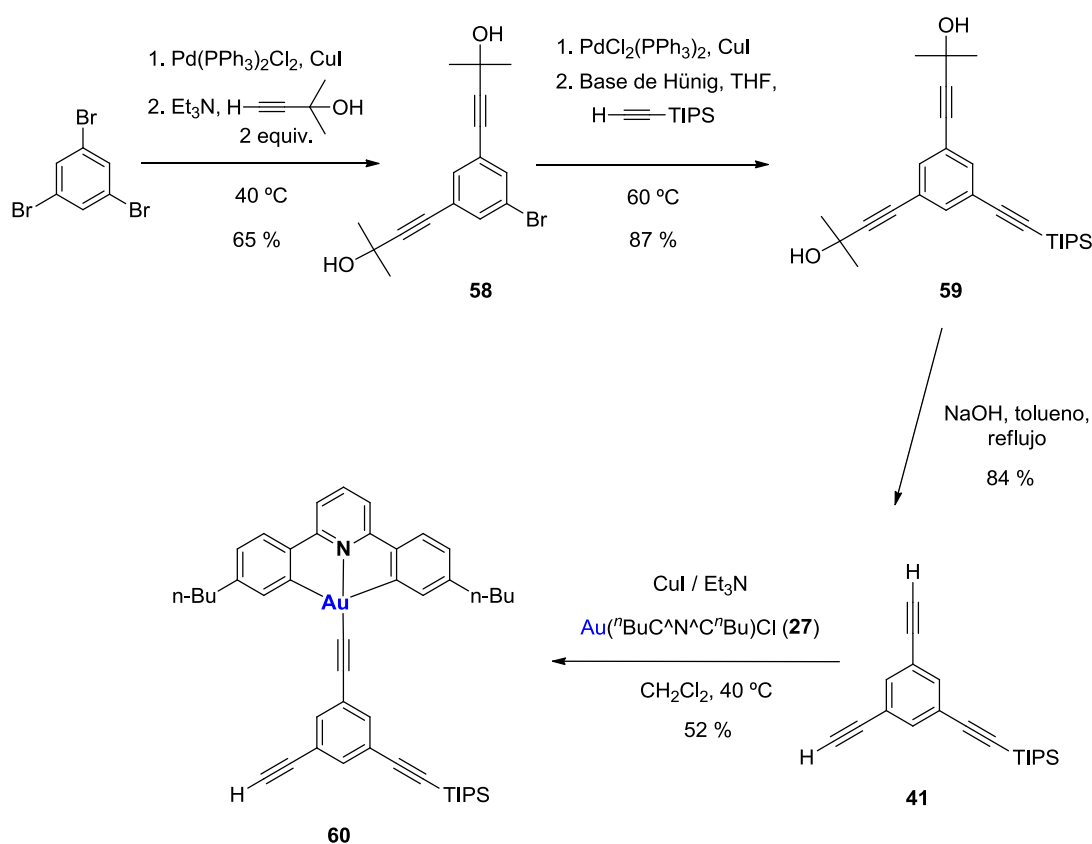


Esquema 27

3.1.2. Síntesis de los complejos heterodinucleares de $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Au}(\text{III})$ e $\text{Ir}(\text{III})$

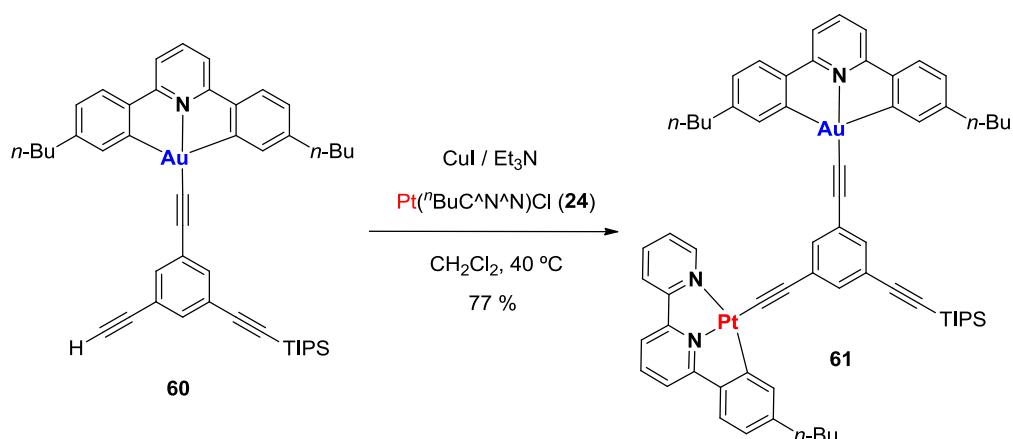
Con objeto de realizar la síntesis de los complejos heterodinucleares que contienen $\text{Au}(\text{III})$ se seleccionó como sustrato de partida un complejo mononuclear de $\text{Au}(\text{III})$, debido a que este tipo de complejos presentan una mayor estabilidad y sus derivados son más fáciles de manipular y purificar en comparación con los derivados de $\text{Pt}(\text{II})$ e $\text{Ir}(\text{III})$. No se utilizó el complejo mononuclear de $\text{Au}(\text{III})$ **48** ya obtenido dado que sobre él no era posible una desprotección selectiva de un único grupo triisopropilsililo que diera lugar a un complejo de $\text{Au}(\text{III})$ con un alquino libre para

posteriormente incorporar los complejos ciclometalados de Pt(II) e Ir(III). Por tanto, en primer lugar, se llevó a cabo un doble acoplamiento del 1,3,5-tribromobenceno con dos equivalentes de 2-metil-3-butin-2-ol para dar lugar al compuesto **58**. Seguidamente, el acoplamiento de **58** con triisopropilsililacetileno permitió obtener el compuesto **59**. Una doble eliminación de los grupos que contienen el alcohol con NaOH en tolueno a reflujo dio lugar al compuesto **41** con un 84 % de rendimiento. El tratamiento del compuesto **41** con un equivalente del complejo ciclometalado **27**, en presencia de CuI y Et₃N, permitió obtener el complejo **60** con un 52 % de rendimiento (*Esquema 28*).



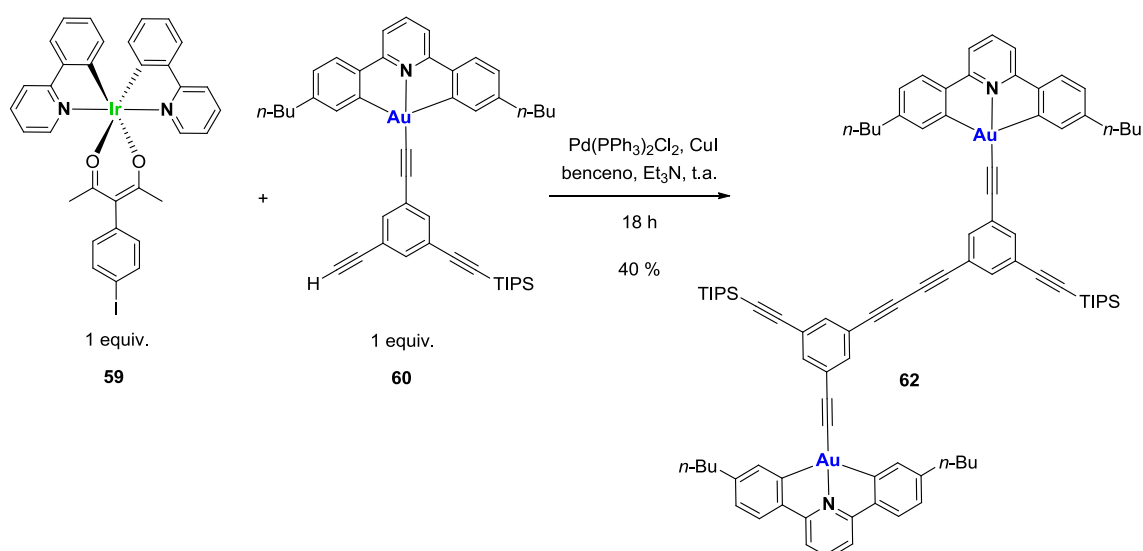
Esquema 28

A continuación, el tratamiento del complejo **60** con el complejo ciclometalado **24** en presencia de CuI y Et₃N dio lugar al complejo heterodinuclear de Pt(II) y Au(III) **61** con un 77 % de rendimiento (*Esquema 29*).



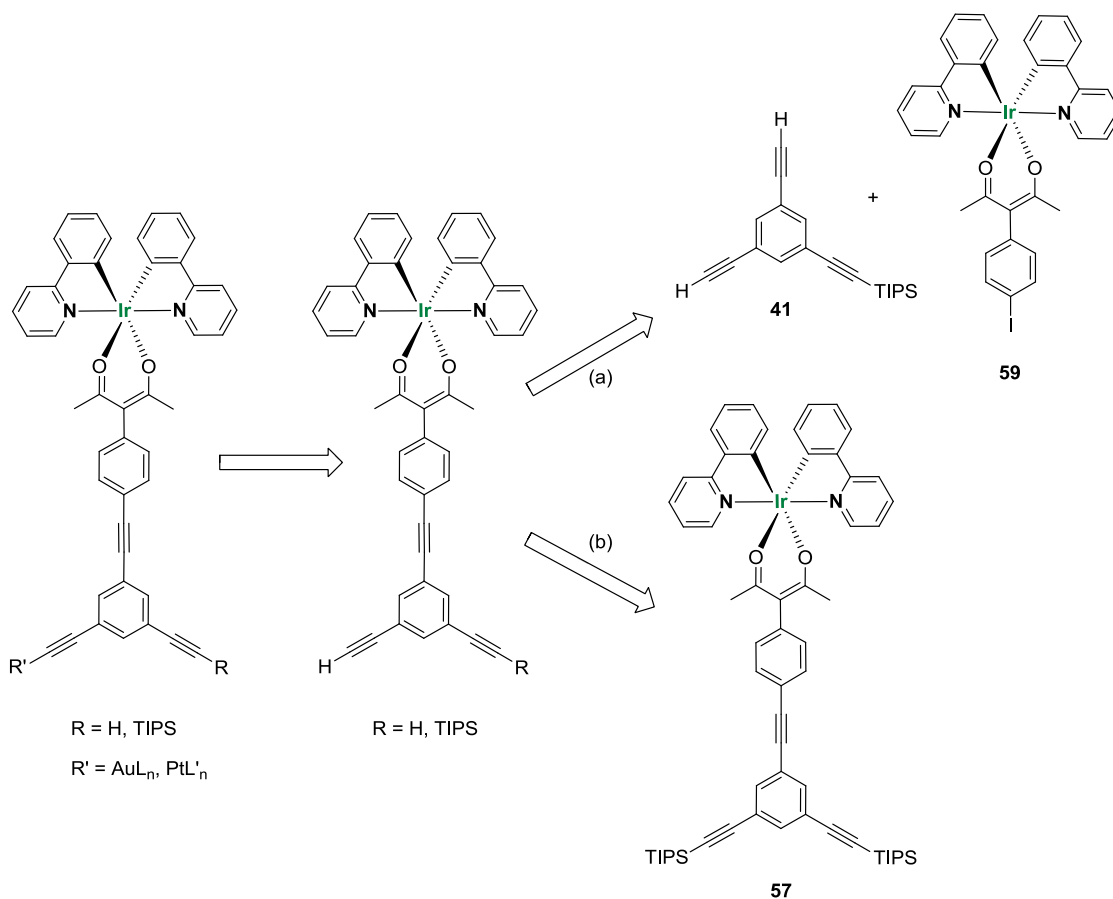
Esquema 29

La preparación de los complejos heterodinucleares con Ir(III) fue algo más complicada. En primer lugar, se intentó aplicar la misma estrategia que para el complejo heterodinuclear de Au(III) y Pt(II) **61**, lo que suponía realizar un acoplamiento de Sonogashira entre los complejos **59** y **60** en presencia de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI y Et_3N a temperatura ambiente. En este caso la reacción dio lugar a una mezcla compleja, donde se pudo observar el producto de homoacoplamiento del complejo **60** y productos de descomposición del compuesto **59** (Esquema 30). Después de la correspondiente cromatografía en columna se aisló el complejo **62** con un 40 % de rendimiento.



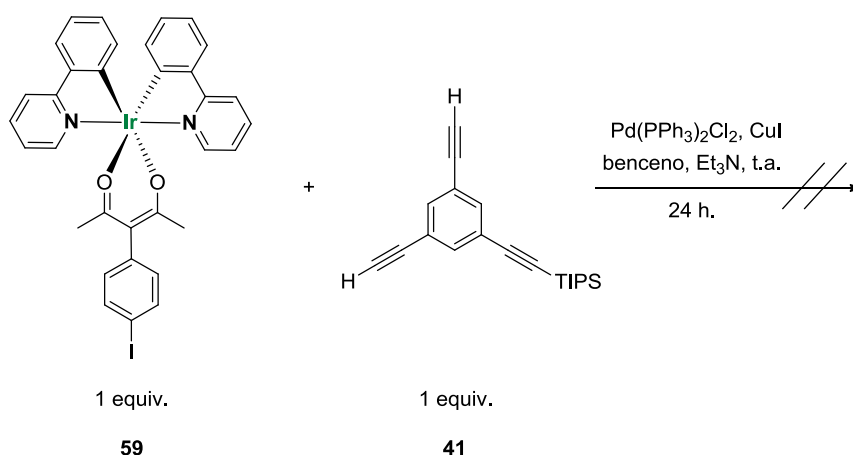
Esquema 30

En vista de este resultado, se planteó un cambio de estrategia que implicaba abordar la síntesis desde de un complejo mononuclear de Ir(III), en lugar de usar el complejo de Au(III) como sustrato inicial (vías *a* y *b*, Esquema 31).

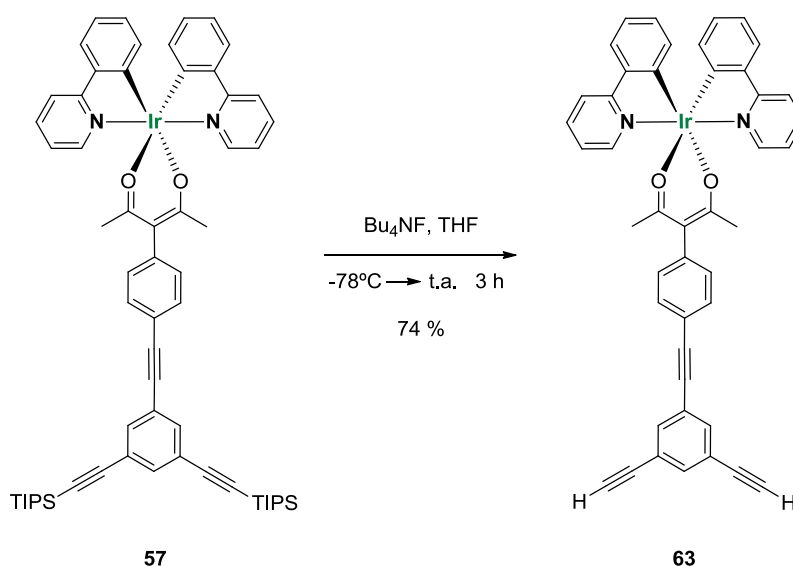


Esquema 31

Con el propósito de obtener un complejo mononuclear de Ir(III) con un alquino libre para su posterior tratamiento con los complejos ciclometalados de Pt(II) y Au (III), **24** y **27** respectivamente (vía a, *Esquema 31*), se intentó realizar un acoplamiento de Sonogashira entre el complejo **59** y el compuesto **41**, empleando un equivalente de cada uno de los compuestos (*Esquema 32*). Sin embargo, el resultado de este ensayo fue la obtención de una mezcla compleja de compuestos, donde no se pudo identificar ni aislar el complejo deseado.

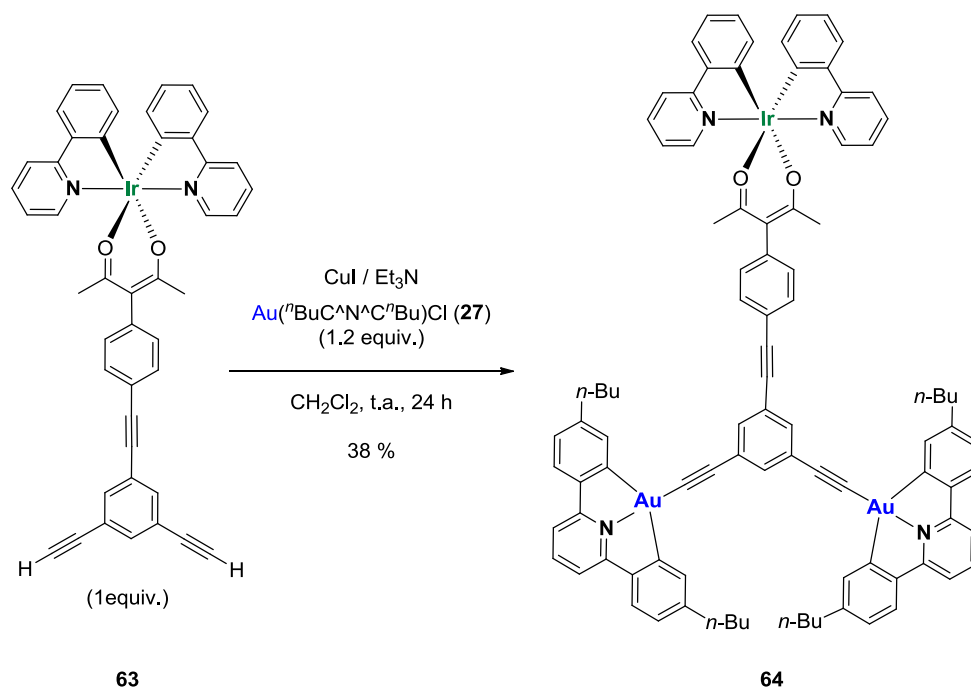
**Esquema 32**

Para resolver el problema, se decidió desproteger los dos alquinos del complejo mononuclear **57**, sintetizado como se mencionó previamente, y posteriormente llevar a cabo el tratamiento del compuesto resultante con los complejos ciclometalados de Pt(II) **24** o Au(III) **27** (vía b, Esquema 31). Para ello, se trató **57** con Bu_4NF a -78°C , dada la limitada estabilidad del complejo de Ir(III), lo que suministró el complejo **66** con un 74 % de rendimiento (Esquema 33).

**Esquema 33**

Seguidamente, con el fin de obtener el complejo heterodinuclear de Au(III) e Ir(III), se llevó a cabo el tratamiento del complejo **63** con el complejo **27**, empleando 1 y 1.2 equivalentes de cada compuesto respectivamente, lo que produjo una mezcla

algo compleja donde solo se pudo aislar el complejo trimetálico **64** con un 38 % de rendimiento (*Esquema 34*).

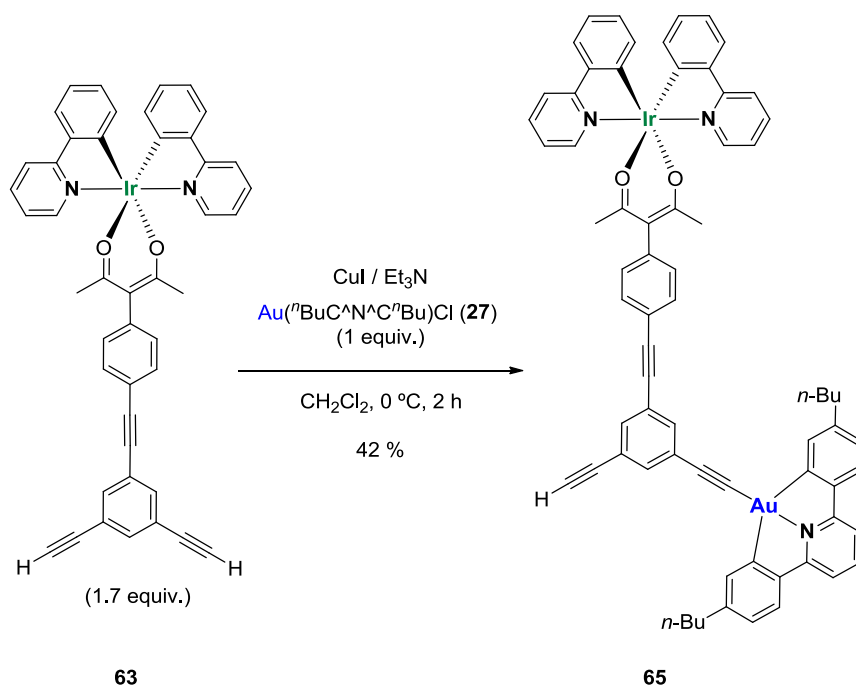


Esquema 34

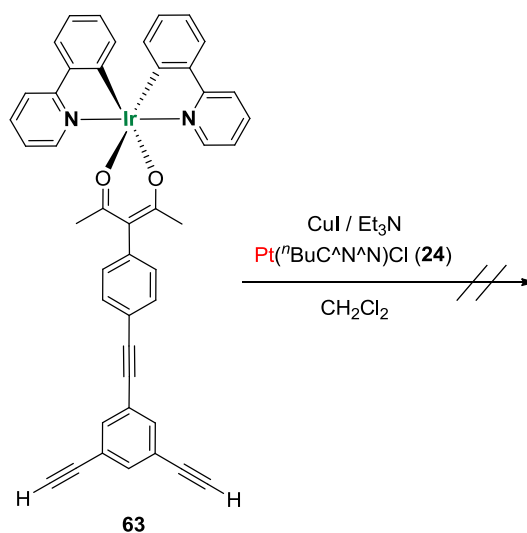
A continuación, se llevaron a cabo varias pruebas modificando las condiciones de reacción. El resultado óptimo se obtuvo empleando 1.7 y 1 equivalentes de los complejos **63** y **27** respectivamente, a una temperatura de 0 °C y durante un tiempo de reacción de 2 h, aislándose el complejo heterodinuclear de Au(III) e Ir(III) **65** con un 42 % de rendimiento (*Esquema 35*).

Asimismo, se llevó a cabo la síntesis del complejo heterodinuclear de Pt(II) e Ir(III) (*Esquema 36*) mediante la reacción del complejo mononuclear de Ir(III) **63** con el complejo ciclometalado de Pt(II) **24** en presencia de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI y Et_3N a 0 °C. Tras la variación de las condiciones de reacción, el seguimiento mediante cromatografía en capa fina mostraba la aparición de un nuevo producto, con una polaridad de acuerdo con el producto esperado, y la desaparición completa del reactivo limitante. Durante el tratamiento de la reacción y posterior cromatografía en columna, se observó en todas las pruebas realizadas la degradación de dicho producto. La purificación mediante cromatografía en columna se realizó empleando diferentes

fases estacionarias, gel de sílice, alúmina e incluso florisil®, pero en todos los casos se aislaron únicamente productos de descomposición de los complejos de partida.



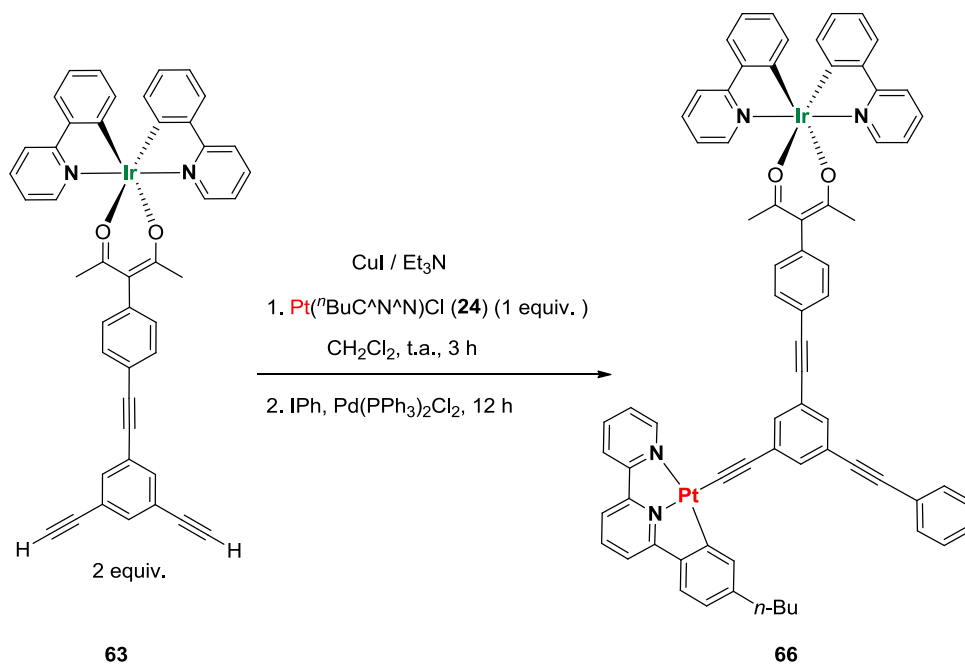
Esquema 35



Esquema 36

En vista de estos resultados se sospechó que la descomposición observada en el proceso de tratamiento y purificación podría estar relacionada con la presencia del alquino libre. Para evitar esta situación, se planteó la realización de un acoplamiento de Sonogashira *in situ* del alquino **63** con yodobenceno. De este modo, se llevó a cabo

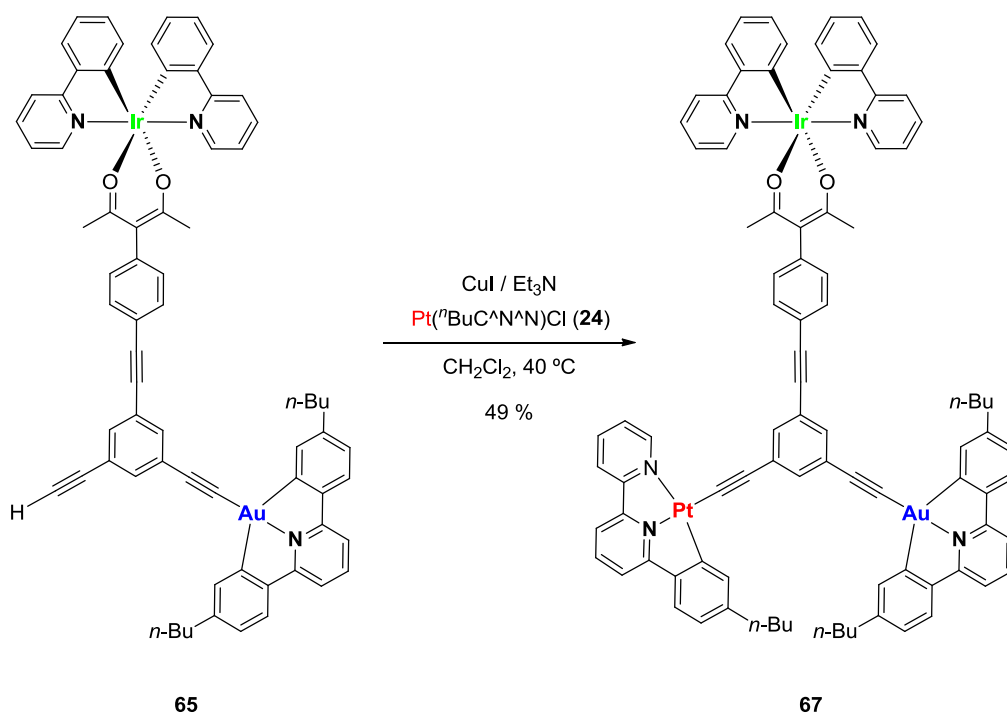
el tratamiento del complejo **63** (2 equiv.) con el complejo **24** (1 equiv.) en presencia de CuI y Et₃N a temperatura ambiente durante 3 h (*Esquema 37*). Una vez comprobada la desaparición del reactivo limitante por cromatografía en capa fina, se añade Pd(PPh₃)₂Cl₂ y un exceso de yodobenceno, obteniéndose con éxito el complejo **66** con un 65 % de rendimiento.



Esquema 37

3.1.3. Síntesis del complejo timetálico de Pt(II), Au(III) e Ir(III)

Finalmente, tras la optimización de las condiciones de reacción, se obtuvo el complejo trimetálico de Pt(II), Au(III) e Ir(II) por tratamiento del complejo heterodinuclear de Au(III) e Ir(III) **65** con el complejo ciclometalado de Pt(II) **24** en presencia de CuI y Et₃N (*Esquema 38*). Tras el proceso de purificación se aisló el complejo **67** con un 49 % de rendimiento.



Esquema 38

3.2. Propiedades fotofísicas

3.2.1. Complejos mononucleares de Pt(II), Au(III) e Ir(III)

Los datos fotofísicos de los complejos **47**, **48**, **55** y **57** se recogen en las *Tablas 6*, *7* y *8*.

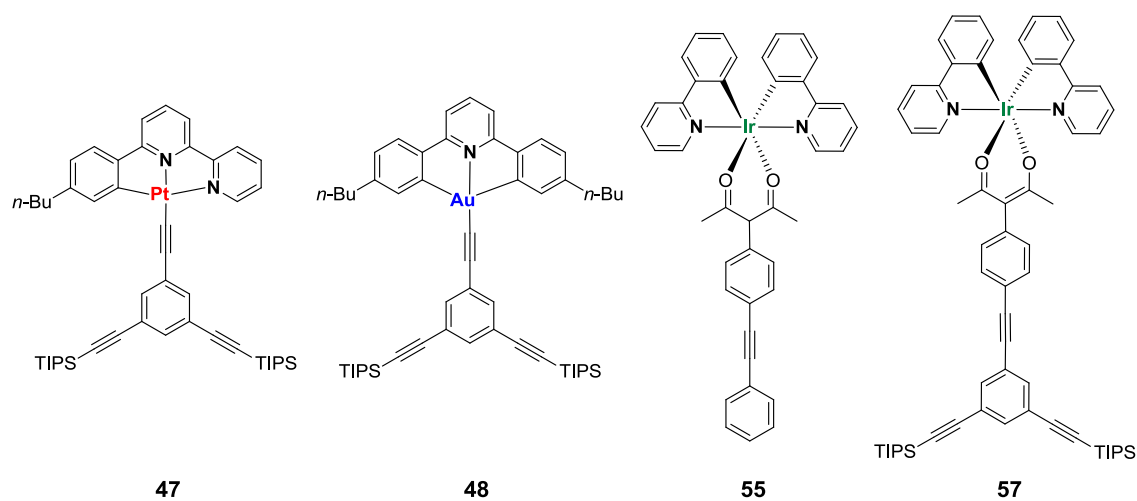


Tabla 6. Máximos de absorción y coeficientes de absorción molar para los complejos **47**, **48**, **55** y **57**.

Complejo	Absorción λ_{\max} / nm (ϵ / M ⁻¹ cm ⁻¹)
47	268 (61200), 280 (42500), 338 (15400), 367 (11300), 430 (5050), 462sh (4160)
48	256 (108500), 262sh (98300), 312 (20600), 320 (19400), 367sh (4590), 393 (6330), 413 (6140)
55	269 (60600), 299sh (45300), 339sh (16100), 408 (5050), 458 (3600)
57	259 (122000), 270 (131400), 287 (76700), 306sh (63000), 339 (22400), 407 (5560), 458 (4920)

Tabla 7. Datos fotofísicos de los complejos **47**, **48**, **55** y **57** en CH₂Cl₂ a 298 K.

Complejo	Emisión λ_{\max} / nm	τ / ns ^a 298 K	Φ_{lum} ^b x 10 ²	k_r ^c / 10 ³ s ⁻¹	$\sum k_{nr}$ ^c / 10 ⁵ s ⁻¹	$K_Q^{O_2}$ ^d / 10 ⁸ M ⁻¹ s ⁻¹
47	586	570 (240)	7.0	123	16	11
48	484, 516, 555, 591sh	120 (110)	0.044	3.7	83	3.4
55	523	889 (79)	20	225	9.0	52
57	523	876 (75)	31	354	7.9	55

(a) Valores en disoluciones sin desgasificar entre paréntesis. (b) Medido empleando una disolución acuosa de Ru(bpy)₃Cl₂ como estándar. (c) Constante de velocidad radiativa, k_r , y constante de velocidad no radiativa, $\sum k_{nr}$; calculadas a partir del rendimiento cuántico y el tiempo de vida asumiendo la formación del estado emisor con una eficiencia unitaria; de tal manera que $k_r = \Phi_{\text{lum}}/\tau$ y $\sum k_{nr} = (1/\tau) - k_r$. (d) Constante de velocidad bimolecular para la desactivación por O₂, calculada a partir de las intensidades relativas de la emisión en disoluciones desgasificadas y sin desgasificar y tomando [O₂] = 2.2 mM en CH₂Cl₂ a presión atmosférica y a 298 K.

Tabla 8. Datos fotofísicos de los complejos **47**, **48**, **55** y **57** a 77 K en éter etílico/isopentano/etanol (2:2:1 v/v).

Complejo	Emisión a 77 K	
	λ_{\max} / nm	τ / μ s
47	537, 575, 623, 683sh	5.8
48	476, 511, 546, 583	274
55	500, 534, 578sh	4.8
57	499, 534, 576sh	5.0

El compuesto mononuclear de Pt(II) **47** muestra un espectro de absorción con bandas de intensidad moderada en la región de 400 - 500 nm correspondientes a las transiciones ¹MLCT (Figura 80). El compuesto muestra una banda de emisión

desestructurada con una $\lambda_{\text{máx}} = 586 \text{ nm}$, un $\Phi_{\text{lum}} = 7.0 \times 10^{-2}$ y un $\tau = 570 \text{ ns}$, valores muy similares a los descritos para el complejo $\text{Pt}(\text{Phbp}) (\text{C}\equiv\text{C-Ph})$.⁶¹

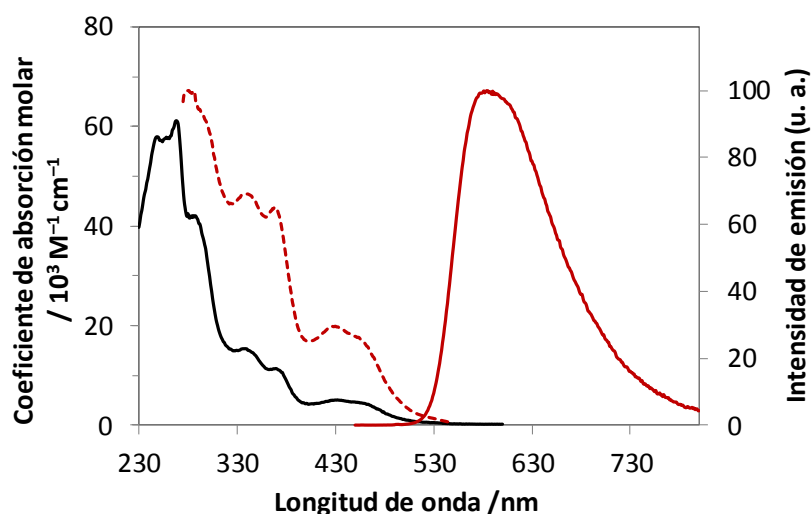


Figura 80. Espectros de absorción (negro), excitación (rojo discontinuo) y emisión (rojo) del complejo **47** en CH_2Cl_2 a 298 K.

El complejo mononuclear de $\text{Au}(\text{III})$ **48** muestra un espectro de absorción con una banda alrededor de 400 nm de intensidad moderada y estructura vibrónica, característica de los complejos ciclometalados de $\text{Au}(\text{III})$ con ligandos $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$, correspondiente a transiciones IL con una pequeña participación del metal.²⁰⁸ El compuesto emite en disolución a temperatura ambiente, mostrando una débil banda de emisión estructurada con una $\lambda_{\text{máx}} = 484 \text{ nm}$, un $\Phi_{\text{lum}} = 4.4 \times 10^{-4}$ y un $\tau = 120 \text{ ns}$ asignada a una transición ^3IL con una pequeña participación del metal.

⁶¹ Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N.; Lee, S.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.

²⁰⁸ Yam, V.W.-W.; Wong, K.M.-C.; Hung, L.-L.; Zhu, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3107-3110.

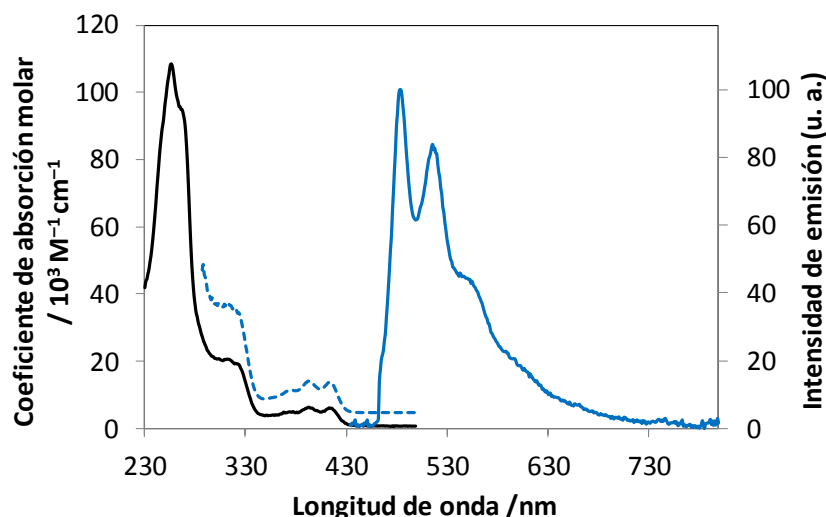


Figura 81. Espectros de absorción (negro), excitación (azul discontinuo) y emisión (azul) del complejo **48** en CH_2Cl_2 a 298 K.

Como se muestra en las Figuras 82 y 83 los complejos **55** y **57** presentan espectros de absorción muy similares y característicos de complejos ciclometalados de Ir(III) con ligandos ppy, donde se pueden observar las bandas de mayor energía correspondientes a las transiciones IL ($\pi\text{-}\pi^*$) y las de menor energía correspondientes a las transiciones de transferencia de carga metal-ligando. Para estos complejos, además de las bandas de absorción correspondientes a las transiciones $^1\text{MLCT}$ (~ 410 nm), podemos observar las bandas correspondientes a las transiciones $^3\text{MLCT}$ (~ 460 nm) debido al mayor acoplamiento espín-órbita del Ir.¹¹⁴ Asimismo los complejos **55** y **57** presentan el mismo perfil de emisión, con una banda de emisión desestructurada en disolución a temperatura ambiente ($\lambda_{\text{máx}} = 523$ nm) asignada al correspondiente estado $^3\text{MLCT}$, de acuerdo con un desplazamiento de Stokes pequeño entre las bandas de absorción y emisión de $^3\text{MLCT}$. Ambos complejos muestran un tiempo de vida de aproximadamente $1 \mu\text{s}$, al igual que el complejo análogo $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C-tolilo})$ descrito por Catellano, Ziessel y colaboradores.²²⁵ Los rendimientos cuánticos para estos complejos son de 0.2 y 0.31 respectivamente (Tabla 7).

¹¹⁴ Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Murphy, D.; Feras, A.-R.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4304-4312.

²²⁵ Spaenig, F.; Olivier, J.-H.; Prusakova, V.; Retailleau, P.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10859-10871.

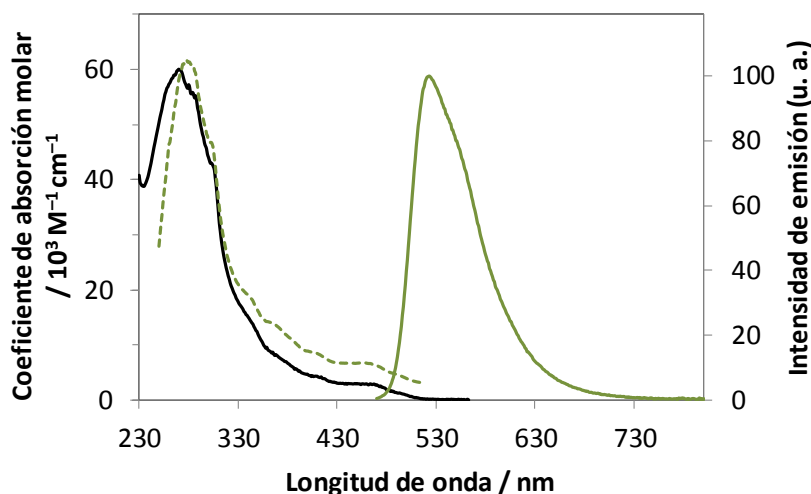


Figura 82. Espectros de absorción (negro), excitación (verde discontinuo) y emisión (verde) del complejo **55** en CH_2Cl_2 a 298 K.

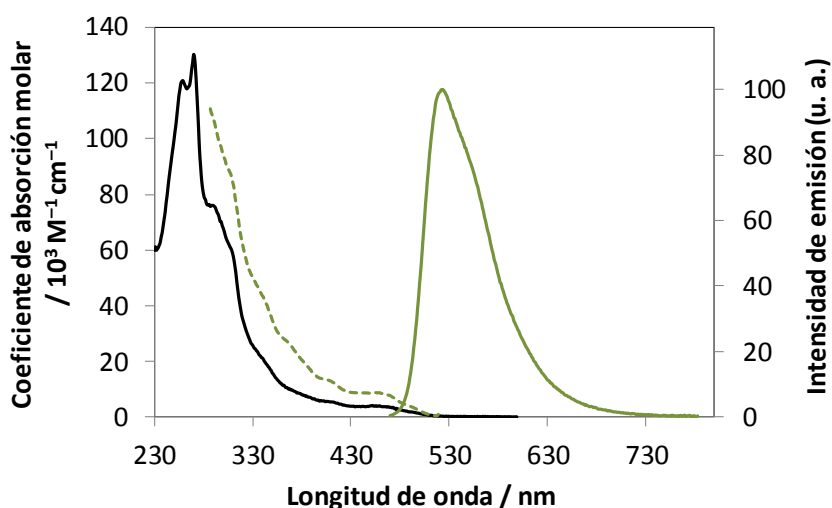


Figura 83. Espectros de absorción (negro), excitación (verde discontinuo) y emisión (verde) del complejo **57** en CH_2Cl_2 a 298 K.

3.2.2. Complejos dinucleares de Au(III)

Como se mencionó en el apartado 3.1.2, en el intento de llevar a cabo la síntesis del complejo dimetálico de Au(III) e Ir(III) **65** se obtuvo el complejo **62** (Esquema 30), que era resultado de la reacción de homoacoplamiento del compuesto mononuclear de Au(III) **60**, con un 40 % de rendimiento. Aunque este complejo no era el deseado, y teniendo en cuenta su moderado rendimiento en una reacción sin optimizar, nos pareció muy interesante llevar a cabo un estudio de las propiedades ópticas y electroquímicas ya que se trataba también de un complejo rígido

multimetálico que reunía, por tanto, las condiciones estructurales requeridas en el estudio de los demás complejos. Para ello, se planteó un estudio comparativo entre dicho complejo y otros complejos ciclometalados de Au(III) donde la distancia entre los centros metálicos a través del esqueleto conjugado era diferente (*Figura 84*).

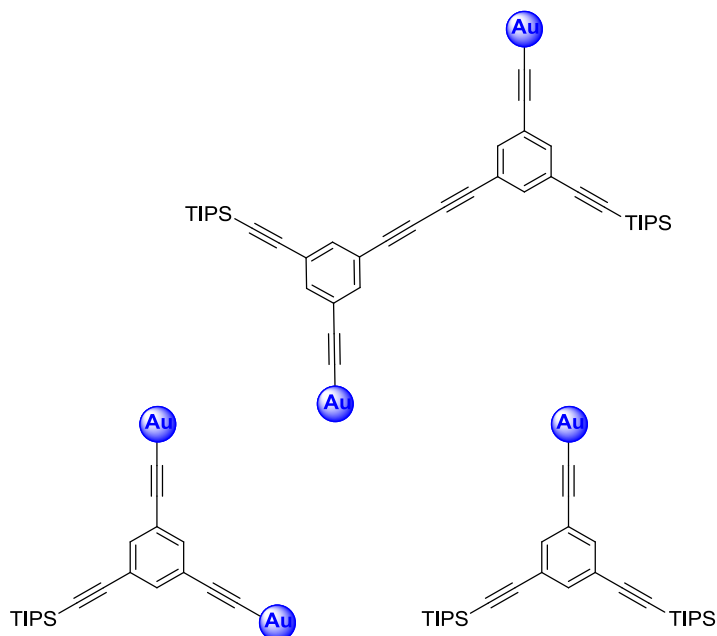
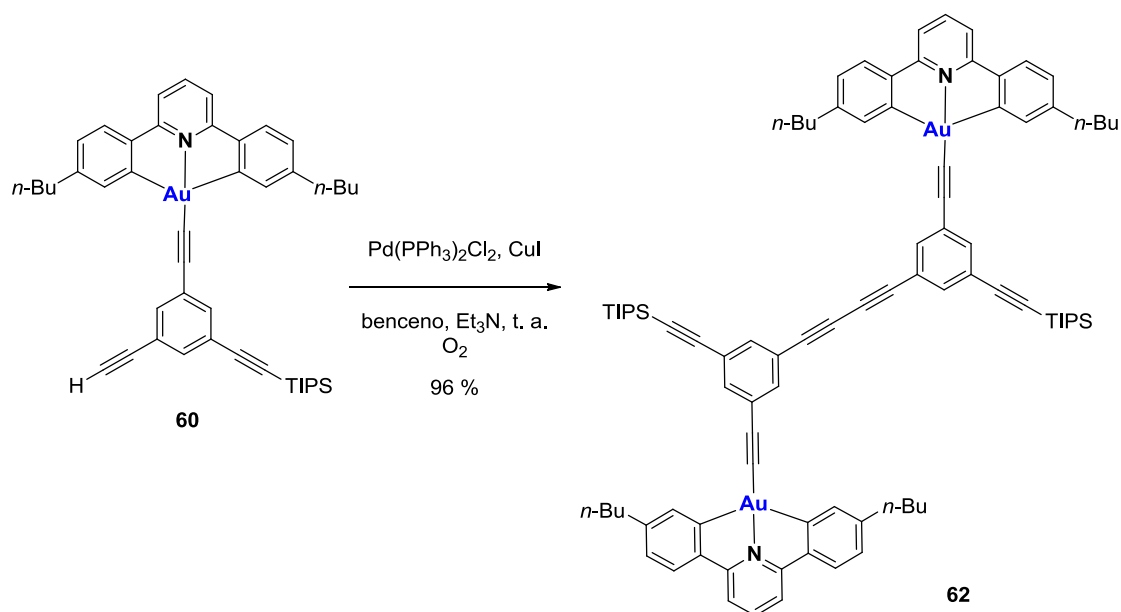


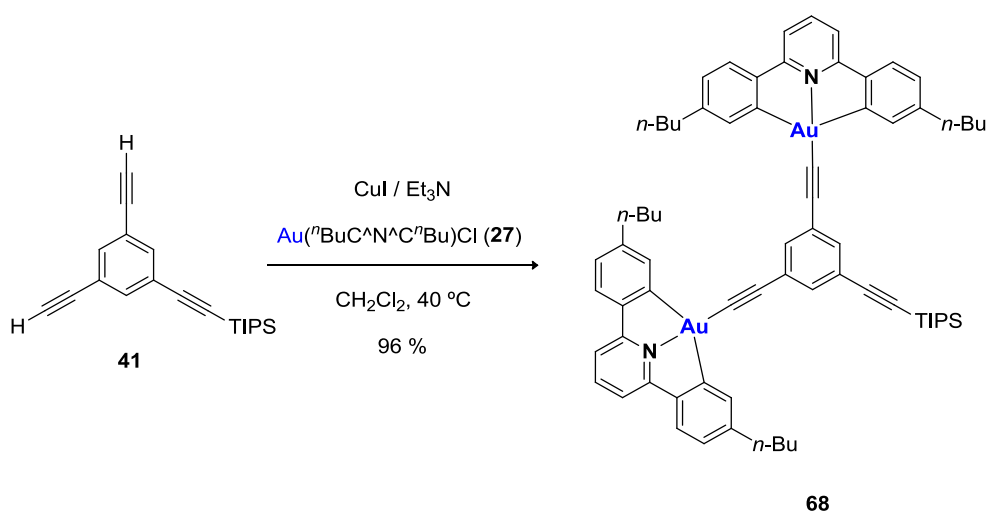
Figura 84.

Por tanto y en primer lugar, con el fin de realizar el estudio particular de este nuevo compuesto, se optimizó la síntesis del compuesto **62** (*Esquema 39*). La reacción de homoacoplamiento del alquino **60**, empleando CuI y Pd(PPh₃)₂Cl₂ como catalizadores, en presencia de O₂, benceno y Et₃N permitió obtener el compuesto **62** con un excelente rendimiento del 96 %.



Esquema 39

Por otro lado, con la intención de realizar el estudio comparativo mencionado anteriormente, se preparó el complejo dinuclear de Au(III) **68**, donde la distancia entre los centros metálicos unidos a través del esqueleto conjugado es menor que para el compuesto **62** (Esquema 40). El tratamiento del diino **41** con 2 equiv. del complejo ciclometalado **27**, en presencia de CuI y Et_3N , dio lugar al complejo dinuclear de Au(III) **68** con un 96 % de rendimiento.



Esquema 40

Las propiedades ópticas y electroquímicas de estos complejos dinucleares de Au(III) se han comparado con las del complejo análogo mononuclear **48**, sintetizado como se mencionó previamente.

Tabla 9. Máximos de absorción y coeficientes de absorción molar para los complejos **48**, **62** y **68**.

Complejo	Absorción λ_{\max} / nm (ϵ / $M^{-1}cm^{-1}$)
48	256 (108500), 262sh (98300), 312 (20600), 320 (19400), 367sh (4590), 393 (6330), 413 (6140)
62	258 (221500), 295 (90700), 315 (96900), 336 (57000), 370sh (11100), 393 (14600), 414 (14200)
68	258 (150000), 313 (41800), 322 (38900), 371sh (10800), 393 (13400), 414 (12500)

Tabla 10. Datos fotofísicos de los complejos **48**, **62** y **68** en CH_2Cl_2 a 298 K.

Comp.	Emisión λ_{\max} / nm	τ / ns ^a 298 K	Φ_{lum}^b $\times 10^2$	k_r^c / $10^3 s^{-1}$	$\sum k_{nr}^c$ / $10^5 s^{-1}$	$K_Q^{O_2 d}$ / $10^8 M^{-1} s^{-1}$
48	484, 516, 555, 591sh	120 (110)	0.044	3.7	83	3.4
62	485, 510, 555, 591sh	-	0.11	-	-	-
68	483, 517, 547, 601sh	130 (110)	0.07	5.4	77	6.4

(a) Valores en disoluciones sin desgasificar entre paréntesis. (b) Medido empleando una disolución acuosa de $Ru(bpy)_3Cl_2$ como estándar. (c) Constante de velocidad radiativa, k_r , y constante de velocidad no radiativa, $\sum k_{nr}$; calculadas a partir del rendimiento cuántico y el tiempo de vida asumiendo la formación del estado emisor con una eficiencia unitaria; de tal manera que $k_r = \Phi_{lum}/\tau$ y $\sum k_{nr} = (1/\tau) - k_r$. (d) Constante de velocidad bimolecular para la desactivación por O_2 , calculada a partir de las intensidades relativas de la emisión en disoluciones desgasificadas y sin desgasificar y tomando $[O_2] = 2.2$ mM en CH_2Cl_2 a presión atmosférica y a 298 K.

Tabla 11. Datos fotofísicos de los complejos **48**, **62** y **68** a 77 K en éter etílico/isopentano/etanol (2:2:1 v/v).

Comp.	Emisión a 77 K	
	λ_{\max} / nm	τ / μs
48	476, 511, 546, 583	274
62	478, 502, 529, 539, 544, 663, 592sh	243
68	478, 505, 547	226

Como se muestra en las Figuras 85 y 86 los complejos **62** y **68** presentan espectros de absorción muy similares y característicos de complejos ciclometalados de Au(III) con ligandos C^N^C , observándose una banda alrededor de 400 nm de intensidad moderada y estructura vibrónica. El coeficiente de absorción molar para

esta banda es algo superior al doble del correspondiente para complejo monometálico **48**. Asimismo los complejos **62** y **68** presentan un perfil de emisión muy similar, mostrando en disolución a temperatura ambiente una banda de emisión estructurada con una intensidad muy débil ($\lambda_{\text{máx}} = 483 \text{ nm}$ y 485 nm , respectivamente) asignada a un estado ^3IL , con una pequeña participación del metal.²⁰⁸ Los tiempos de vida y rendimientos cuánticos para ambos complejos (Tablas 10 y 11) son algo superiores pero del orden de los del complejo mononuclear de Au(III) **48** (Tablas 7 y 8).

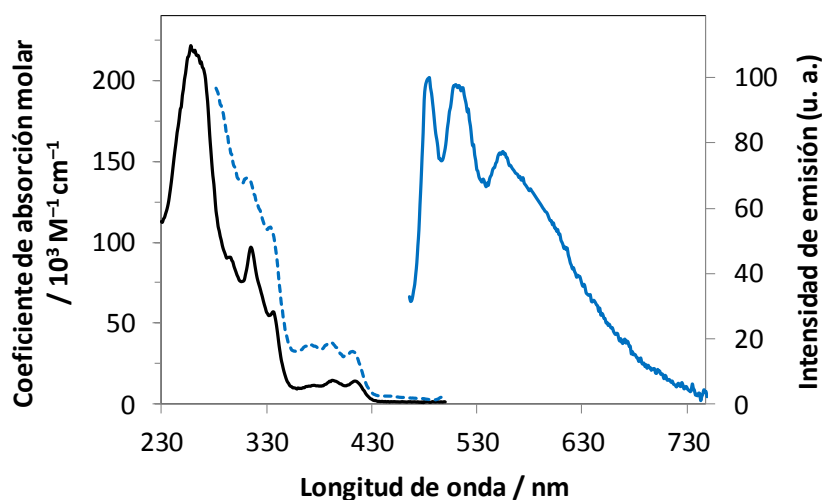


Figura 85. Espectros de absorción (negro), excitación (azul discontinuo) y emisión (azul) del complejo **62** en CH_2Cl_2 a 298 K.

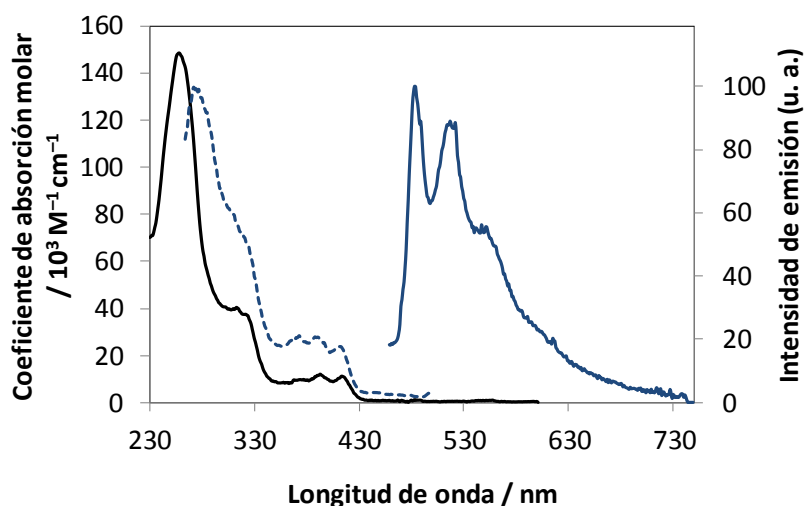


Figura 86. Espectros de absorción (negro), excitación (azul discontinuo) y emisión (azul) del complejo **68** en CH_2Cl_2 a 298 K.

²⁰⁸ Yam, V.W.-W.; Wong, K.M.-C.; Hung, L.-L.; Zhu, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3107-3110.

Como se puede observar en la *Figura 87*, el voltamograma cíclico del complejo mononuclear de Au(III) **48** presenta una onda reversible a $-1.94\text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ asignada a un proceso de reducción centrado en el ligando C^{^N^C}.²¹⁰ Por otro lado, el complejo no presenta ningún proceso de oxidación en la ventana permitida por el disolvente empleado (DMF). En este punto, cabe destacar que los complejos **62** y **68** presentan una solubilidad muy baja en los disolventes orgánicos más habituales para este tipo de estudios, como son el CH₃CN, CH₂Cl₂ o THF, lo que no ha permitido la realización de estas medidas empleando dichos disolventes.

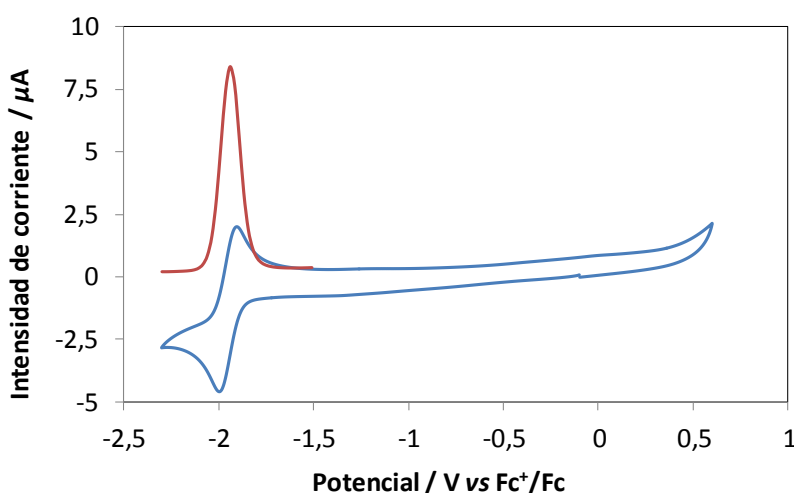


Figura 87. Voltamograma cíclico (azul) y de onda cuadrada (rojo) para **48** en una disolución de 10^{-3} M en DMF conteniendo 0.10 M de TBAPF₆ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. CV: $v = 0.1\text{ V/s}$. SWV: incremento del scan = 2 mV , amplitud SW = 25 mV , frecuencia = 15 Hz .

Asimismo, los complejos dinucleares de Au(III) **62** y **68** presentan una onda reversible a un potencial de $-1.94\text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, al igual que el complejo mononuclear **48** y de acuerdo con un proceso de reducción centrado en el ligando C^{^N^C} (*Figura 88 y 89*). Según estos datos, para estos complejos no hay evidencia que sugiera comunicación electrónica entre las dos unidades metálicas.

²¹⁰ Wong, K. M.-C.; Hung, L.-L.; Lam, W. H.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4350-4365.

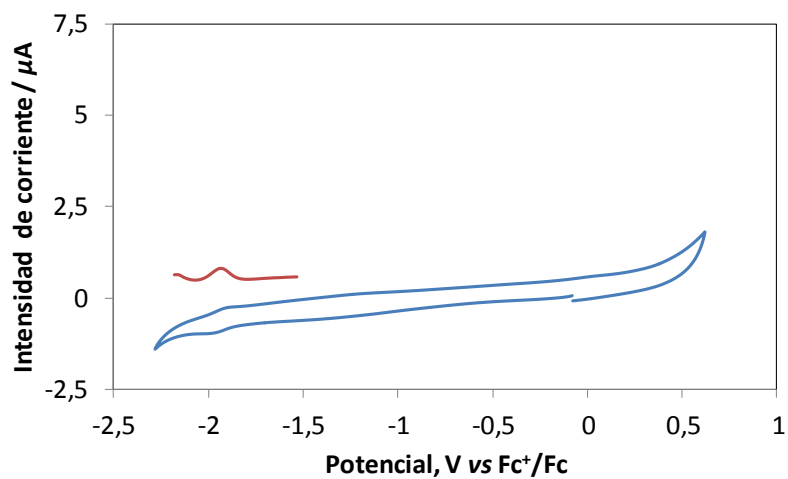


Figura 88. Voltamograma cíclico (azul) y de onda cuadrada (rojo) para **62** en una disolución de 10^{-3} M en DMF conteniendo 0.10 M de TBAPF₆ a 25 °C. CV: $v = 0.1$ V/s. SWV: incremento del scan = 2 mV, amplitud SW = 25 mV, frecuencia = 15 Hz.

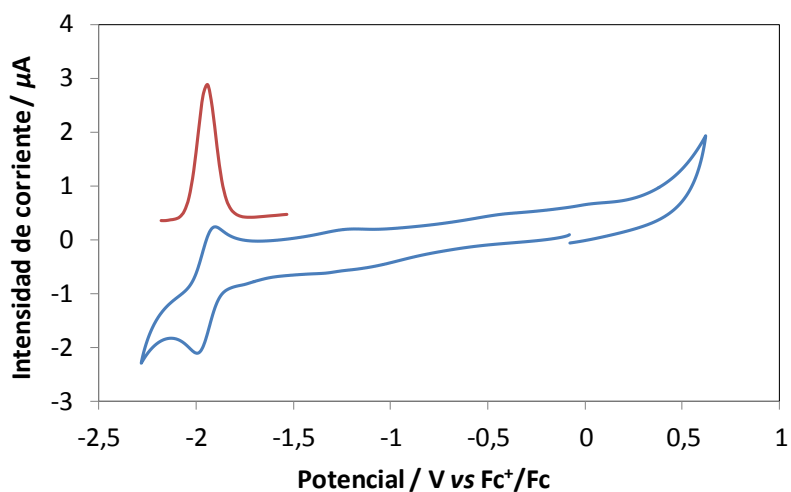


Figura 89. Voltamograma cíclico (azul) y de onda cuadrada (rojo) para **68** en una disolución de 10^{-3} M en DMF conteniendo 0.10 M de TBAPF₆ a 25 °C. CV: $v = 0.1$ V/s. SWV: incremento del scan = 2 mV, amplitud SW = 25 mV, frecuencia = 15 Hz.

3.2.3. Complejos heterodinucleares de Pt(II), Au(III) e Ir(III)

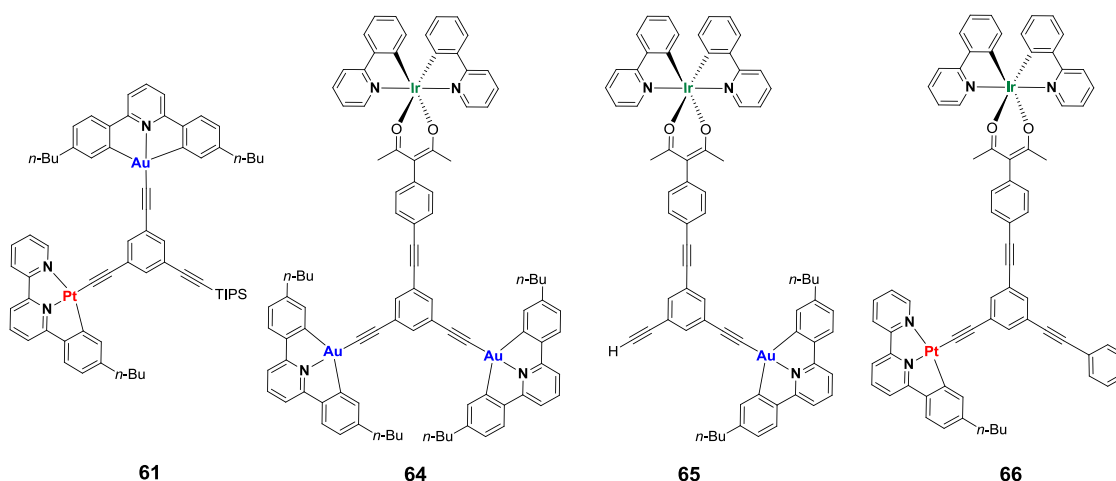


Tabla 12. Máximos de absorción y coeficientes de absorción molar para los complejos **61**, **64**, **65** y **66**.

Complejo	Absorción λ_{\max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
61	261 (93400), 321 (29900), 372 (15300), 415 (9400), 443 (5150)
64	261 (15900), 310 (73500), 322sh (57900), 368sh (15600), 390 (15000), 414 (13800), 459 (3600)
65	262 (108400), 306sh (62300), 364sh (13600), 381 (11000), 411 (9020), 456 (3390)
66	288 (124500), 337 (47500), 368sh (23800), 408sh (11100), 455 (9110)

Tabla 13. Datos fotofísicos de los complejos **61**, **64**, **65** y **66** en CH_2Cl_2 a 298 K.

Comp.	Emisión λ_{\max} / nm	τ / ns ^a 298 K	Φ_{lum}^b $\times 10^2$	k_r^c / 10^3 s^{-1}	$\sum k_{\text{nr}}^c$ / 10^5 s^{-1}	$K_Q^{\text{O}_2 d}$ / $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
61	588	524 (229)	4.5	86	18	11
64	524	881 (77)	14	159	9.8	54
65	523	857 (74)	14	163	10	56
66	520sh, 577	$\lambda = 520 \text{ nm};$ $\tau_1 = 559 (119), \tau_2 = 25 (19)$ $\lambda = 610 \text{ nm}; \tau = 571$	5.1	91	17	30

(a) Valores en disoluciones sin desgasificar entre paréntesis. (b) Medido empleando una disolución acuosa de $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ como estándar. (c) Constante de velocidad radiativa, k_r , y constante de velocidad no radiativa, $\sum k_{\text{nr}}$; calculadas a partir del rendimiento cuántico y el tiempo de vida asumiendo la formación del estado emisor con una eficiencia unitaria; de tal manera que $k_r = \Phi_{\text{lum}}/\tau$ y $\sum k_{\text{nr}} = (1/\tau) - k_r$. (d) Constante de velocidad bimolecular para la desactivación por O_2 , calculada a partir de las intensidades relativas de la emisión en disoluciones desgasificadas y sin desgasificar y tomando $[\text{O}_2] = 2.2 \text{ mM}$ en CH_2Cl_2 a presión atmosférica y a 298 K.

Tabla 14. Datos fotofísicos de los complejos **61**, **64**, **65** y **66** a 77 K en éter etílico/isopentano/etanol (2:2:1 v/v).

Comp.	Emisión a 77 K	
	λ_{max} / nm	τ / μs
61	477, 537, 577, 628sh	208 a $\lambda = 478$ nm 6.3 a $\lambda = 535$ nm
64	478, 503, 532	213 a $\lambda = 478$ nm 5.2 a $\lambda = 500$ nm
65	478, 500, 536, 580sh	211 a $\lambda = 475$ nm 5.6 a $\lambda = 500$ nm
66	500, 536, 573, 625sh	6.0 a $\lambda = 535$ nm

Como se muestra en la *Figura 90* el espectro de absorción del complejo heterodinuclear de Pt(II) y Au(III) **61** muestra rasgos tanto del complejo mononuclear de Pt(II) **47** como del complejo mononuclear de Au(III) **48**. Si comparamos el espectro de absorción experimental del complejo **61** con el espectro resultante de la suma de los espectros de absorción de los dos complejos mononucleares, observamos que existe una gran similitud entre ambos. Por otro lado, la excitación a temperatura ambiente del complejo **61** a cualquier $\lambda > 300$ nm muestra una única banda de emisión de energía muy similar a la que observamos en el complejo mononuclear de Pt(II) **47**, con un rendimiento cuántico y un tiempo de vida también muy similares a los del dicho complejo (*Tabla 13*). Además, existe un parecido notable entre los espectros de absorción y excitación del complejo **61** (*Figura 91*). Estos datos sugieren que tras la excitación de la unidad de Au tiene lugar una rápida transferencia de energía a la unidad de Pt a través del esqueleto conjugado. A 77 K, cuando se excita a una $\lambda = 400$ nm se puede observar una emisión débil correspondiente a la unidad de Au (*Figura 92*), lo que podría ser debido a la disminución de la velocidad con la que transcurre la transferencia de energía y/o a la disminución de la eficacia de otros procesos no radiativos de la unidad de Au(III). Por un lado, el tiempo de vida media del complejo mononuclear de Au(III) **48** a 77 K es de 274 μs (*Tabla 7*), por otro lado se observa un tiempo de vida media más corto, 208 μs , en el compuesto heterodinuclear de Pt(II) y Au(III) **61** (*Tabla 14*). Con estos datos se puede estimar una constante de velocidad de transferencia de energía de $\sim 1160 \text{ s}^{-1}$ a 77 K. A temperatura ambiente no se observa emisión por parte del Au en el complejo **61**, pero si en una primera aproximación se supone que la intensidad de la emisión en el complejo **61** es diez veces menor que en

el complejo mononuclear de Au(III) **48** (a partir de las intensidades observadas experimentalmente), se podría estimar una constante de velocidad de transferencia de energía de aproximadamente $8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, cuatro órdenes de magnitud superior que la correspondiente a 77 K.

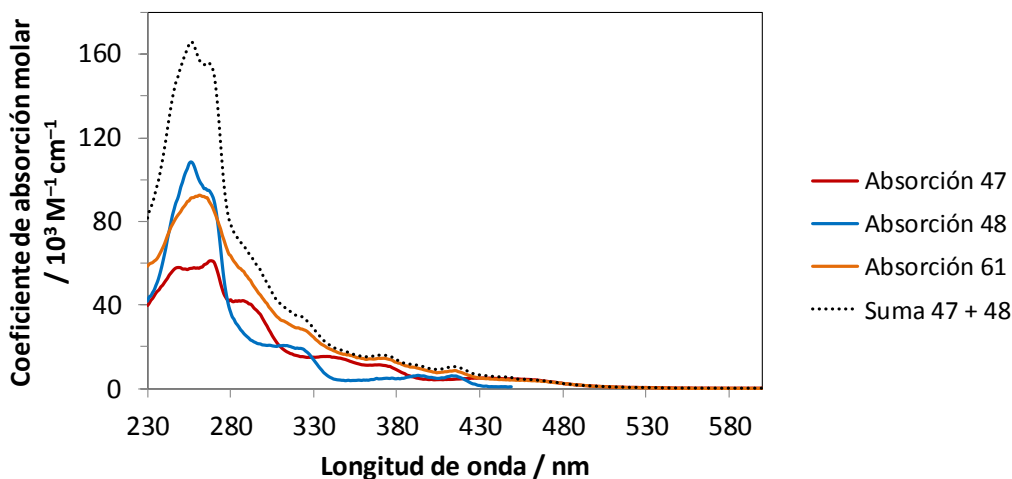


Figura 90. Espectro de absorción de los complejos **47** (rojo), **48** (azul) y **61** (naranja) en CH_2Cl_2 a 298 K; espectro resultante de la suma de los espectros de absorción de los complejos **47** y **48** (negro discontinuo).

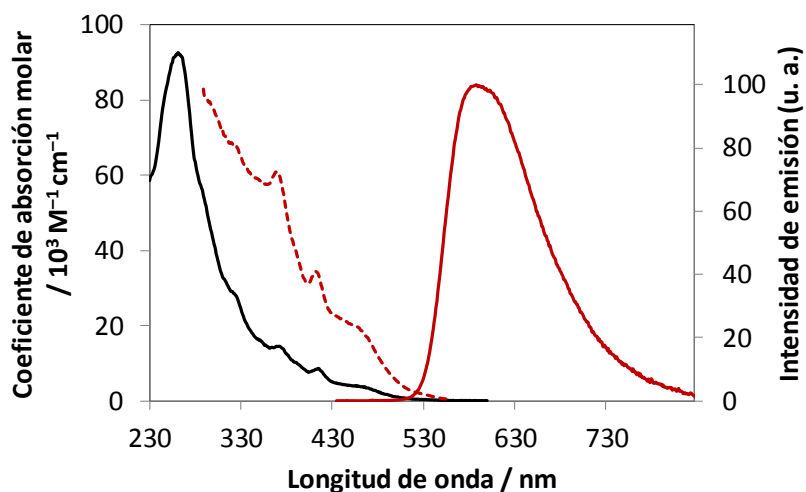


Figura 91. Espectros de absorción (negro), excitación (rojo discontinuo) y emisión (rojo) del complejo **61** en CH_2Cl_2 a 298 K.

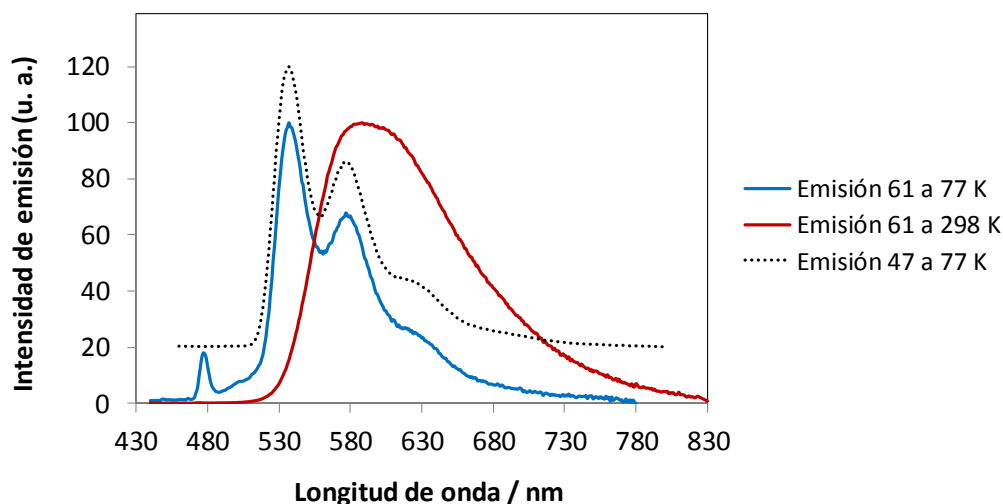


Figura 92. Espectros de emisión del complejo heterodinuclear de Au(III) y Pt(II) **61** en CH_2Cl_2 a 298 K (rojo) y a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v; azul). La línea negra discontinua muestra el espectro de emisión del complejo mononuclear de Pt(II) **47** a 77 K.

Asimismo, el espectro de absorción del complejo heterodinuclear de Au(III) e Ir(III) **65** presenta rasgos combinados del complejo mononuclear de Au(III) **48** y del complejo mononuclear de Ir(III) **57**, observándose una gran similitud entre el espectro de absorción del complejo **65** y el espectro resultante de la suma de los espectros de absorción de los dos complejos mononucleares (*Figura 93*). Por otro lado, la excitación del complejo **61** a cualquier $\lambda > 300$ nm a temperatura ambiente muestra una única banda de emisión de energía muy similar a la que observamos en el complejo mononuclear de Ir(III) **57**. El rendimiento cuántico y el tiempo de vida para esta banda son también muy similares a los del complejo **47** (*Tabla 13*). Estos datos junto con la gran similitud entre los espectros de absorción y excitación del complejo **65** (*Figura 94*) sugieren que tras la excitación de la unidad de Au tiene lugar una rápida transferencia de energía a la unidad de Ir a través del esqueleto conjugado. A 77 K, cuando se excita a una $\lambda = 400$ nm se puede observar una emisión débil correspondiente a la unidad de Au, de acuerdo con una transferencia de energía más lenta a dicha temperatura (*Figura 95*). De la misma forma que para el complejo heterodinuclear de Pt(II) y Au(III) **61**, para el complejo heterodinuclear de Au(III) e Ir(III) **65** se puede estimar una constante de velocidad de transferencia de energía de $\sim 1090 \text{ s}^{-1}$ a 77 K frente a una constante de $8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente.

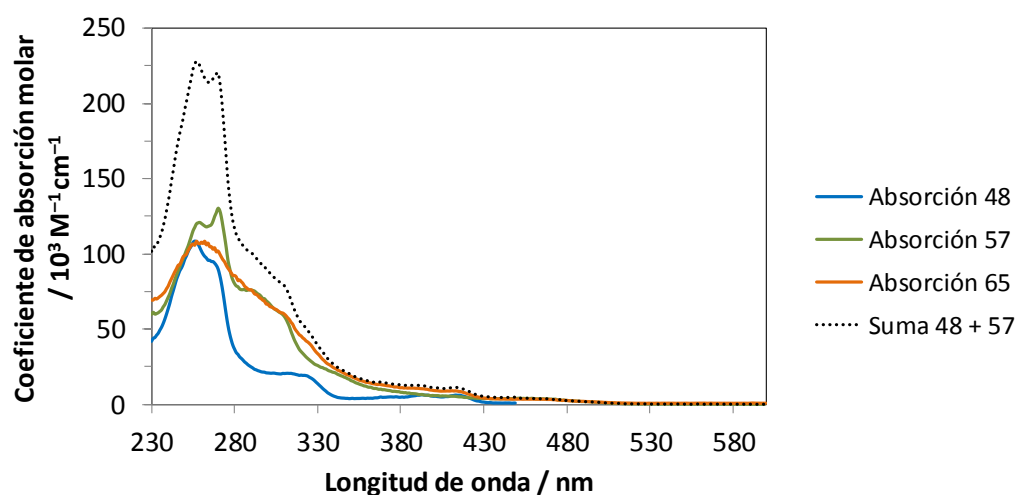


Figura 93. Espectro de absorción de los complejos **48** (azul), **57** (verde) y **65** (naranja) en CH_2Cl_2 a 298 K; espectro resultante de la suma de los espectros de absorción de los complejos **48** y **57** (negro discontinuo).

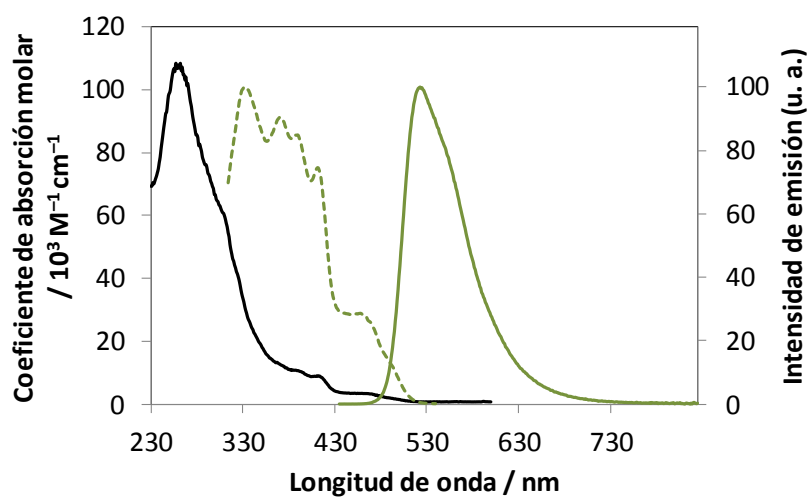


Figura 94. Espectros de absorción (negro), excitación (verde discontinuo) y emisión (verde) del complejo **65** en CH_2Cl_2 a 298 K.

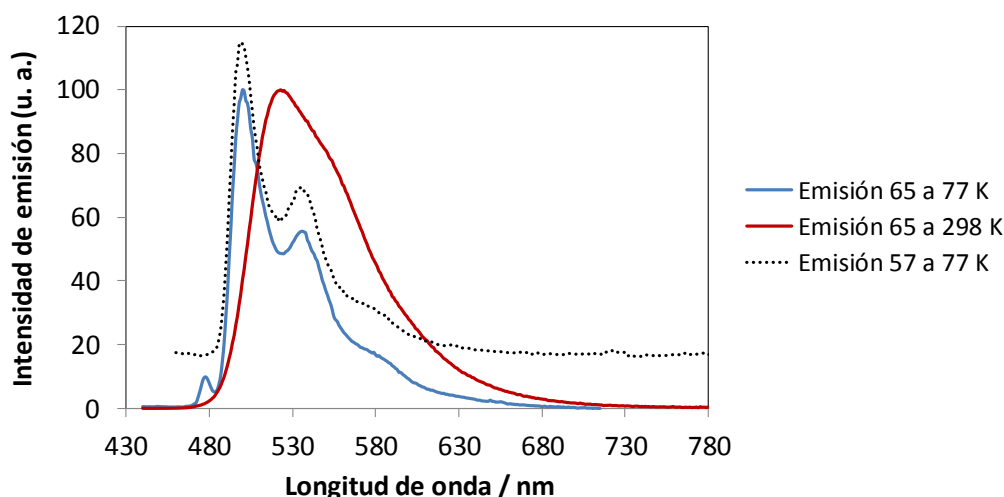


Figura 95. Espectros de emisión del complejo heterodinuclear de Au(III) e Ir(III) **65** en CH_2Cl_2 a 298 K (rojo) y a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v; azul). La línea negra discontinua muestra el espectro de emisión del complejo mononuclear de Ir(III) **57** a 77 K.

Adicionalmente se han estudiado las propiedades fotofísicas del complejo trinuclear **64**, observándose un comportamiento análogo al del complejo **65** (Tabla 12 Tabla 13). Los espectros del compuesto **64** se recogen en el Anexo.

Al igual que los complejos heterodinucleares discutidos anteriormente, el espectro de absorción de complejo heterodinuclear de Pt(II) e Ir(III) **66** muestra una gran similitud con el espectro resultante de la suma de los espectros de absorción de los complejos mononucleares de Pt(II) e Ir(III), **47** y **57** respectivamente (Figura 96). Sin embargo, cuando se excita el complejo **66** a cualquier $\lambda > 300$ nm a temperatura ambiente se observa emisión por parte de las dos unidades. Como se muestra en la Figura 97, el espectro de emisión está compuesto por una banda ancha y desestructurada con un máximo a 577 nm (unidad de Pt) y un hombro a 520 nm (unidad de Ir). Además, se puede monitorizar la emisión de la unidad de Pt independientemente de la unidad de Ir en el extremo de mayor longitud de onda del espectro de emisión. Por ejemplo, a 610 nm el tiempo de vida es rigurosamente monoexponencial con un valor de 570 ns. Por el contrario, no se puede monitorizar la unidad de Ir independientemente de la unidad de Pt, ya que la emisión de la unidad de Ir se superpone con la de Pt. De hecho, la cinética de decaimiento en el extremo de menor longitud de onda del espectro de emisión (520 nm) se ajusta a una función biexponencial, con una componente de 559 ns, correspondiente a la unidad de Pt, y una de 25 ns correspondiente a la unidad de Ir (Tabla 13). La componente

correspondiente a la unidad de Ir en el complejo **66** es mucho menor que el tiempo de vida del complejo mononuclear de Ir(III) **57** (876 ns, *Tabla 7*) debido a que la emisión por parte de la unidad de Ir en el compuesto **66** está siendo desactivada por una transferencia de energía a la unidad de Pt. Un vez más, se puede calcular la constante de velocidad de la transferencia de energía mediante la comparación de los tiempos de vida del complejo heterodinuclear de Pt(II) e Ir(III) **66** (25 ns) y el complejo mononuclear de Ir(III) **57** (876 ns). De este modo, se estima una constante de $4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente. Aunque la transferencia de energía es rápida a dicha temperatura, no es lo suficientemente rápida para que la emisión por parte de la unidad de Ir desaparezca por completo.

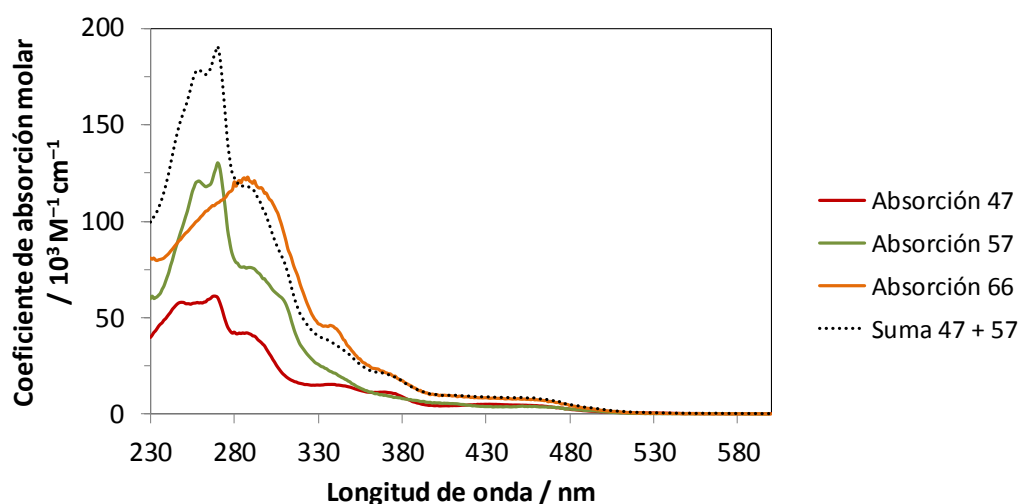


Figura 96. Espectro de absorción de los complejos **47** (rojo), **57** (verde) y **66** (naranja) en CH_2Cl_2 a 298 K; espectro resultante de la suma de los espectros de absorción de los complejos **47** y **57** (negro discontinuo).

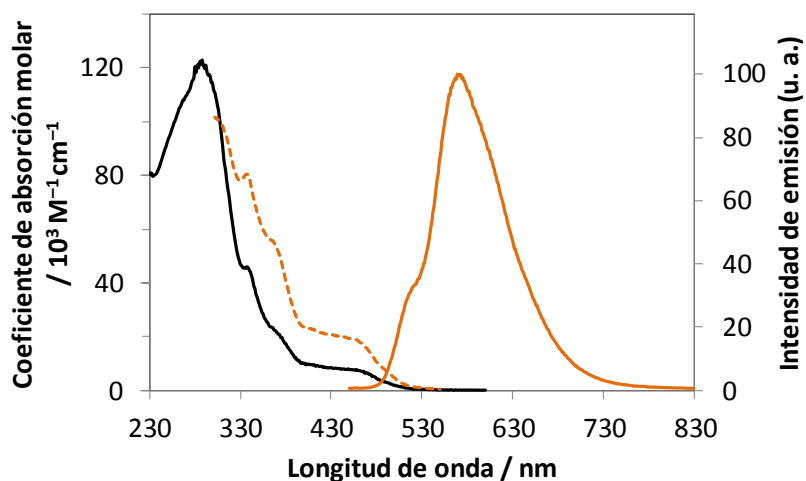


Figura 97. Espectros de absorción (negro), excitación (naranja discontinuo) y emisión (naranja) del complejo **66** en CH_2Cl_2 a 298 K.

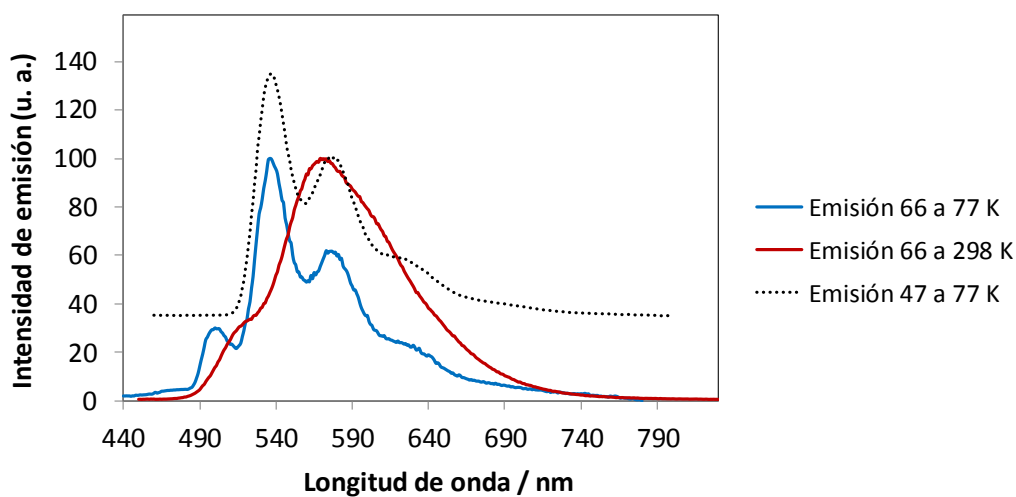


Figura 98. Espectros de emisión del complejo heterodinuclear de Pt(II) e Ir(III) **66** en CH_2Cl_2 a 298 K (rojo) y a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v; azul). La línea negra discontinua muestra el espectro de emisión del complejo mononuclear de Pt(II) **47** a 77 K.

3.2.4. Complejo trimetálico de Pt(II), Au(III) e Ir(III)

Tabla 15. Datos fotofísicos de los complejo **67** en CH₂Cl₂ a 298 K excepto cuando se especifican otras condiciones.

Absorción λ_{\max} / nm (ϵ / M ⁻¹ cm ⁻¹)					
264 (148900), 342sh (37700), 368 (24900), 413 (14000), 450 (7820)					
Emisión a 298 K					
λ_{\max} / nm	τ / ns ^a 298 K	Φ_{lum}^b x 10 ²	k_r^c / 10 ³ s ⁻¹	Σk_{nr}^c / 10 ⁵ s ⁻¹	$K_Q^{O_2 d}$ / 10 ⁸ M ⁻¹ s ⁻¹
520sh, 577	$\lambda = 520$ nm; $\tau_1 = 670$ (122), $\tau_2 = 42$ (34) $\lambda = 610$ nm; $\tau = 577$	7.2	107	14	30
Emisión a 77 K ^e					
λ_{\max} / nm		τ / μ s			
483, 504, 537, 567		200 a $\lambda = 480$ nm 4.6 a $\lambda = 500$ nm 5.6 a $\lambda = 535$ nm			

(a) Valores en disoluciones sin desgasificar entre paréntesis. (b) Medido empleando una disolución acuosa de Ru(bpy)₃Cl₂ como estándar. (c) Constante de velocidad radiativa, k_r , y constante de velocidad no radiativa, Σk_{nr} ; calculadas a partir del rendimiento cuántico y el tiempo de vida asumiendo la formación del estado emisor con una eficiencia unitaria; de tal manera que $k_r = \Phi_{\text{lum}}/\tau$ y $\Sigma k_{nr} = (1/\tau) - k_r$. (d) Constante de velocidad bimolecular para la desactivación por O₂, calculada a partir de las intensidades relativas de la emisión en disoluciones desgasificadas y sin desgasificar y tomando [O₂] = 2.2 mM en CH₂Cl₂ a presión atmosférica y a 298 K. (e) Datos a 77 K en éter etílico/isopentano/etanol (2:2:1 v/v).

Como podemos observar en la *Figura 99*, el espectro de absorción del complejo trimetálico de Pt(II), Au(III) e Ir(III) **67** se corresponde con el espectro resultante de la suma de los espectros de absorción de los complejos mononucleares de Pt(II) **47**, Au(III) **48** e Ir(III) **57**. Cuando se excita el complejo **67** a cualquier $\lambda > 300$ nm a temperatura ambiente se observa emisión solo por parte de las unidades de Pt(II) e Ir(III), mostrando un comportamiento análogo al del complejo heterodinuclear de Pt(II) e Ir(III) **66**. El compuesto trinuclear **67** presenta una banda ancha y desestructurada con una $\lambda_{\text{máx}} = 576$ nm y un hombro a 520 nm (*Figura 100*). Asimismo, la cinética de decaimiento en el extremo de menor longitud se ajusta a una función biexponencial, con $\tau_1 = 670$ ns (unidad de Pt) y $\tau_2 = 42$ ns (unidad de Ir). Al igual que para los complejos heterodinucleares de Pt(II) y Au(III) **61** y Au(III) e Ir(III) **65**, no se observa emisión por parte de la unidad de Au(III) en disolución a temperatura ambiente y los espectros de absorción y excitación del complejo trimetálico **67** muestran una gran

similitud. Estos datos sugieren que tras la excitación de las unidades de Au e Ir tiene lugar una rápida transferencia de energía a la unidad de Ir y/o Pt y a la unidad de Pt, respectivamente. Al igual que para el complejo heterodinuclear de Pt(II) e Ir(III) **66**, la transferencia de energía de la unidad de Ir a la de Pt a temperatura ambiente no es suficientemente rápida para que la emisión por parte de la unidad de Ir desaparezca por completo. A 77 K, cuando se excita a una $\lambda = 400$ nm también se puede observar emisión por parte de la unidad de Au (*Figura 101*), lo que podría ser debido a una transferencia de energía más lenta a dicha temperatura, al igual que en los complejos heterodinucleares **61** y **65**.

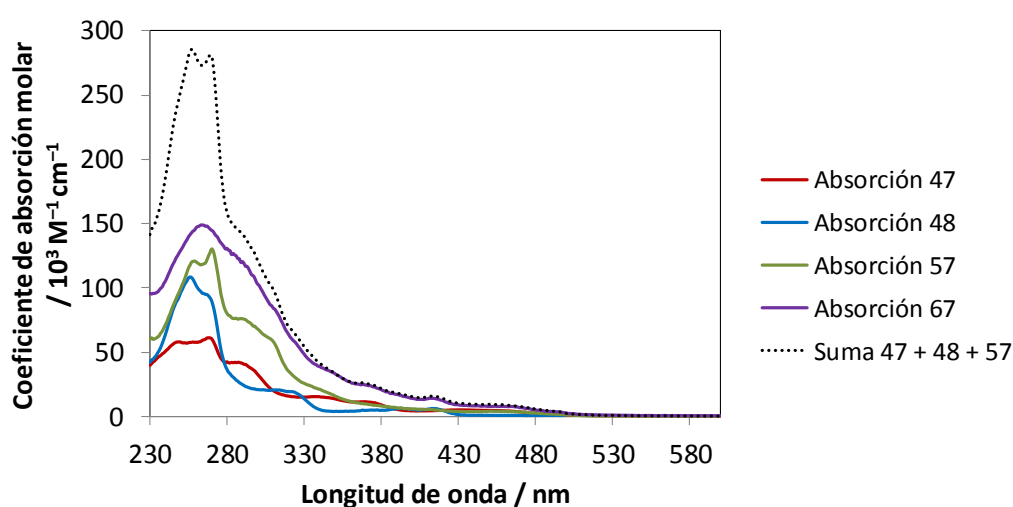


Figura 99. Espectro de absorción de los complejos **47** (rojo), **48** (azul), **57** (verde) y **67** (morado) en CH_2Cl_2 a 298 K; espectro resultante de la suma de los espectros de absorción de los complejos **47**, **48** y **57** (negro discontinuo).

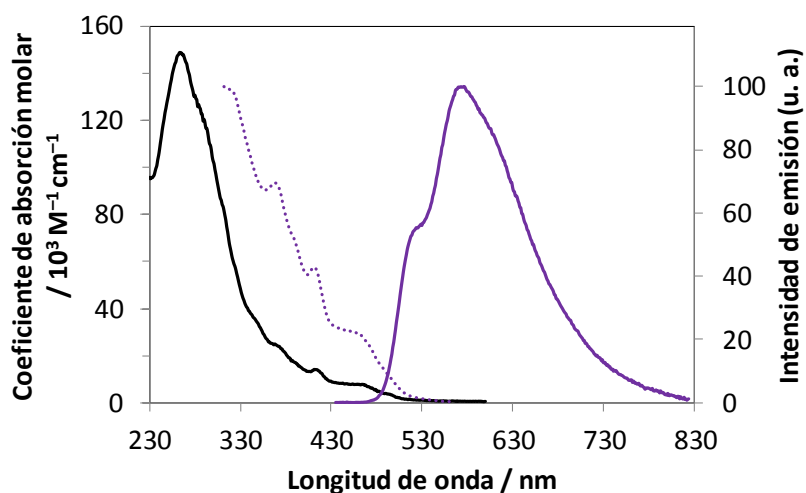


Figura 100. Espectros de absorción (negro), excitación (morado discontinuo) y emisión (morado) del complejo **67** en CH_2Cl_2 a 298 K.

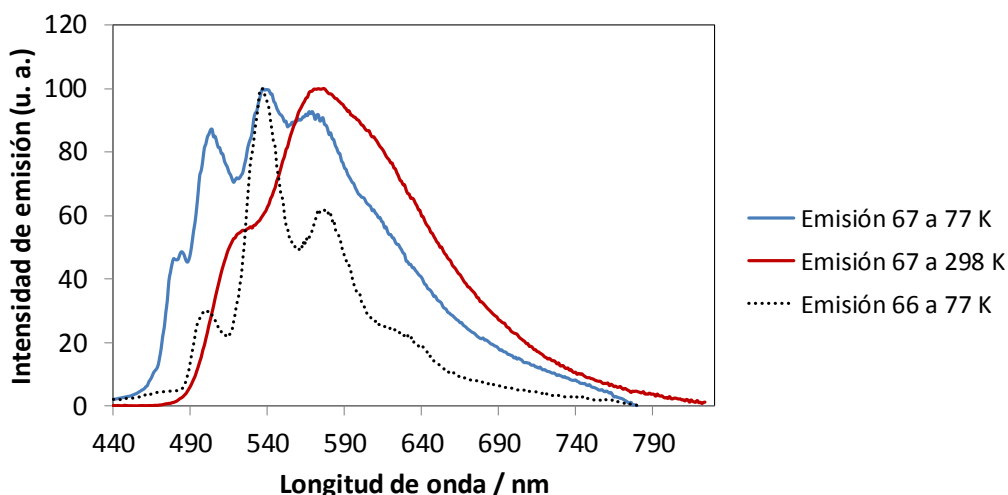


Figura 101. Espectros de emisión del complejo trimetálico de Pt(II), Au(III) e Ir(III) **67** en CH_2Cl_2 a 298 K (rojo) y a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v; azul). La línea negra discontinua muestra el espectro de emisión del complejo heterodinuclear de Pt(II) e Ir(III) **66** a 77 K.

Aunque el máximo de emisión por parte de las tres unidades metálicas del complejo trimetálico **67** se encuentra desplazado al rojo en relación al espectro solar, la emisión comprende un amplio intervalo del espectro electromagnético, entre los 470 y los 800 nm, abarcando prácticamente toda la parte correspondiente al espectro visible (400-750 nm), lo que da una razonable aproximación a la emisión de luz blanca. Por otro lado, la emisión simultánea de los complejos de Pt e Ir en este complejo trinuclear, así como la transferencia de energía que tiene lugar cuando se lleva a cabo la excitación de la subunidad de Au (a $\lambda = 400$ nm), especialmente a temperatura ambiente, impiden que el complejo **67** se comporte como un píxel molecular. Con una adecuada modificación de los complejos metálicos, cabe esperar que se consiga dicho dispositivo: la unidad más pequeña capaz de emitir en tres longitudes de onda diferentes, controlada por la longitud de onda de excitación.

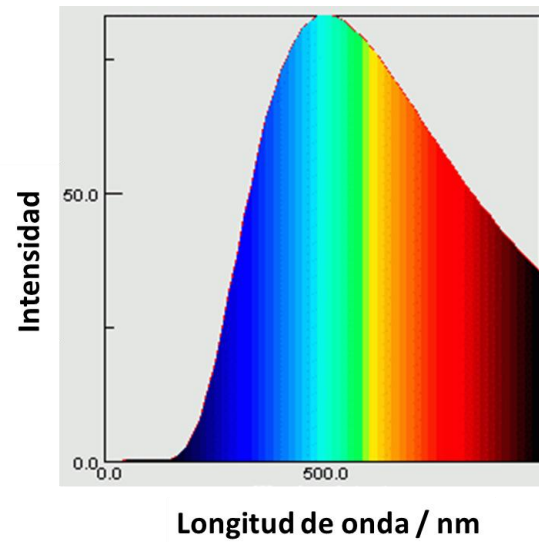


Figura 102. Espectro de la luz solar en la zona UV-Visible.

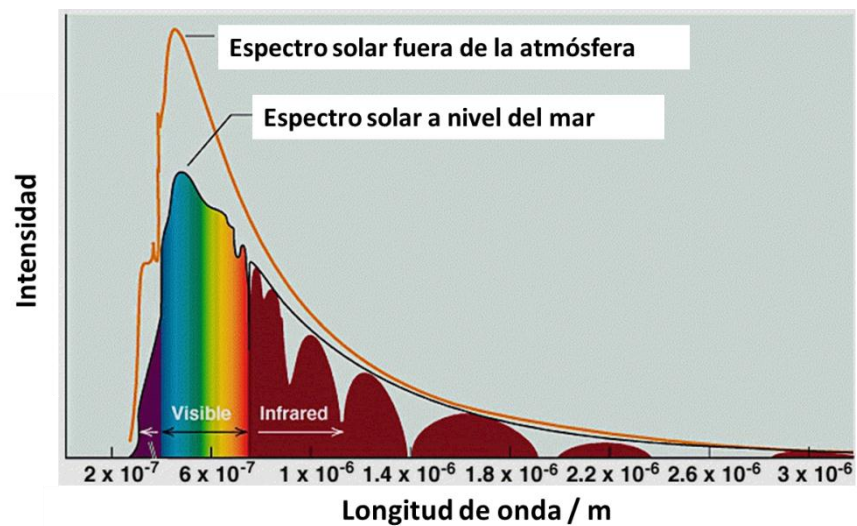


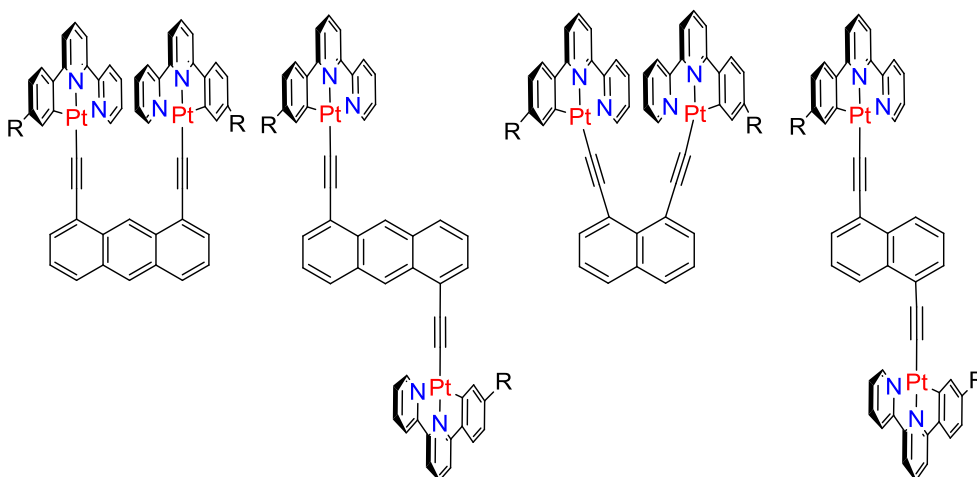
Figura 103. Espectro solar a nivel del mar y fuera de la atmósfera.

CAPÍTULO I

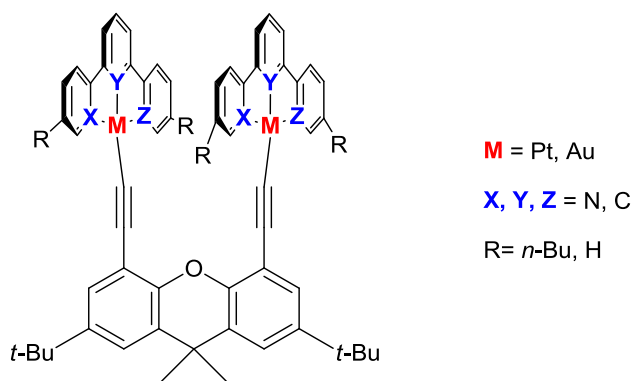
CONCLUSIONES

Se ha puesto a punto una metodología sintética que ha permitido la preparación de complejos ciclometalados de Pt(II), Au(III) e Ir(III) y su anclaje sobre estructuras rígidas, lo que ha dado lugar a la obtención de los correspondientes complejos mono-, di- o trimetálicos de manera perfectamente controlada.

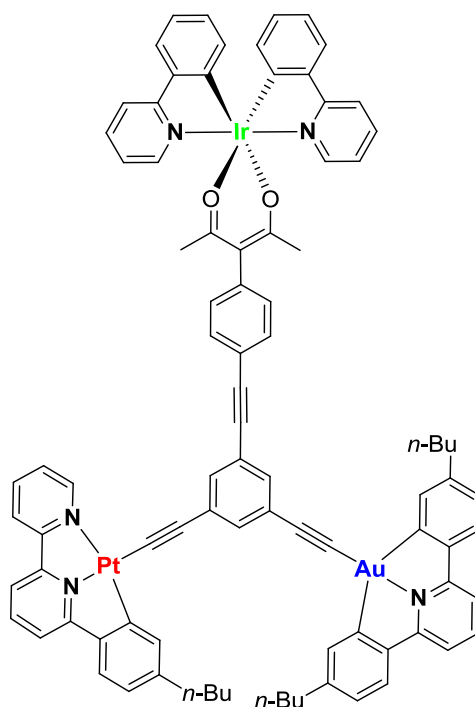
Así, en primer lugar se han preparado derivados rígidos de antraceno y naftaleno con ligandos ciclometalados de Pt(II) en las posiciones 1,8 y los compuestos análogos con los ligandos ciclometalados en las posiciones 1,5, donde los complejos metálicos no pueden interactuar a través del espacio. Todos los isómeros muestran las mismas propiedades de forma independiente de la posición relativa de los complejos metálicos alrededor del núcleo poliaromático, sin evidencia de una posible formación de excímeros o especies de tipo agregado.



También se han preparado complejos ciclometalados con ligandos tridentados homo- y heterodinucleares de Pt(II) y Au(III) unidos mediante un puente 4,5-dietinilxanteno, donde los átomos metálicos se encuentran a una distancia que favorece las interacciones axiales. En el complejo bimetálico de Au(III) cada unidad metálica protege axialmente a la segunda de posibles vías de desactivación. Por otro lado, el complejo bimetálico de Pt(II) presenta una emisión de baja energía debido a una posible interacción entre las unidades metálicas en el estado fundamental, mientras que en el complejo heterodinuclear de Au(III) y Pt(II) tiene lugar un rápido proceso de transferencia de energía desde la unidad de Au a la unidad de Pt.



Por último, se ha preparado un compuesto rígido con tres complejos emisores diferentes en la misma molécula, Au(III), Pt(II) e Ir(III), mediante una síntesis modular a partir de los complejos ciclotmetalados preparados previamente y empleando ligandos alquinilo como conectores. Este complejo emite en un amplio intervalo del espectro electromagnético, entre 470 y 800 nm, que comprende prácticamente toda la parte correspondiente al espectro visible (400-750 nm) y que, por tanto, supone una aproximación a la emisión de luz blanca.



Los derivados análogos que contienen solo uno o dos complejos metálicos han puesto de manifiesto la transferencia de energía desde el estado excitado de los complejos de Au, tanto a los complejos de Ir como los de Pt. Así, en los complejos heterometálicos, el Au se comporta esencialmente como una antena.

En definitiva, el estudio de las propiedades ópticas de estos complejos nos ha permitido, por un lado, conocer un poco más cómo afecta la distancia entre los centros metálicos a las propiedades luminiscentes de estos sistemas y, por otro, obtener sistemas capaces de emitir luz en un intervalo amplio del espectro visible.

CAPÍTULO II:
Complejos luminiscentes de Cu(I)

CAPÍTULO II

INTRODUCCIÓN

1. OLEDs y LECs basados en complejos de Cu(I)

Las propiedades ópticas prometedoras de algunos complejos de Cu(I) los hacen atractivos para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos que requieren materiales altamente luminiscentes. Este interés también se ha visto incrementado por el bajo coste, la baja toxicidad y la mayor abundancia del cobre en comparación con otros metales.^{226,227} Algunos grupos de investigación han fabricado dispositivos OLED con complejos del tipo $\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$.²²⁸ Se ha demostrado que estos complejos se pueden aprovechar como emisores electrofosforescentes, ya que proporcionan eficiencias comparables a las de los complejos de Ir(III) en dispositivos con estructuras similares (11.0 cd A^{-1} a $1.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 23 % peso en PVK). Li y colaboradores desarrollaron un OLED altamente eficiente basado en el complejo $[\text{Cu}(\text{Dicnq})(\text{POP})]\text{BF}_4$ (Figura 104).²²⁹ Los OLEDs basados en dicho complejo y fabricados mediante evaporación térmica al vacío se encuentran entre los mejores dispositivos hasta ahora descritos conteniendo complejos de Cu(I) como compuestos emisores. Dicho dispositivo presenta bajos voltajes de encendido de 4 V, valores de η_{lum} de hasta 11.3 cd A^{-1} y un brillo máximo de 2322 cd m^{-2} .

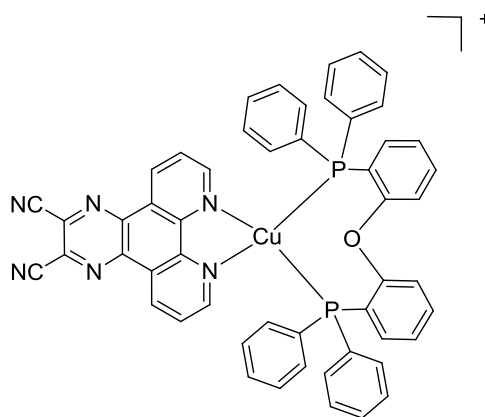


Figura 104. Complejo $[\text{Cu}(\text{Dicnq})(\text{POP})]\text{BF}_4$, donde Dicnq = 6,7-Dicianodipirido[2,2-d':3',3''-f]quinoxalina y POP = bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter.

²²⁶ Armaroli, N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Listorti, A. *Top Curr. Chem.*, Springer-Verlag, Berlin, **2007**, 280, 69-115.

²²⁷ Barbieri, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Chem. Commun.* **2008**, 2185-2193.

²²⁸ Zhang, Q. S.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Wang, L. X.; Ma, D. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 432-436.

²²⁹ Che, G. B.; Su, Z. S.; Li, W. L.; Chu, B.; Li, M. T.; Hu, Z. Z.; Zhang, Z. Q. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 103511-103513.

Otra clase de dispositivo electroluminiscente es el LEC, una celda electroquímica emisora de luz. Los LECs son sustancialmente diferentes a los OLEDs. En los LECs los iones móviles de la capa electroluminiscente se dirigen a los electrodos cuando se aplica un voltaje sobre el dispositivo, facilitando así la inyección de portadores de carga desde los electrodos. Estos dispositivos presentan dos ventajas importantes en comparación con los OLEDs tradicionales: trabajan a inferiores voltajes y permiten el uso de diversos materiales como cátodos, incluso aquellos que presentan una función de trabajo moderadamente alta, dado que los efectos en la interfase con el electrodo no son tan determinantes.

Amaroli, Nierengarten y colaboradores construyeron el primer dispositivo LEC con un complejo de Cu(I), $[\text{Cu}(\text{dbp})(\text{POP})]^+$ (Figura 105).²³⁰ El dispositivo mostraba una eficiencia moderada pero comparable con los dispositivos LEC basados en compuestos de Ru(II).²³¹

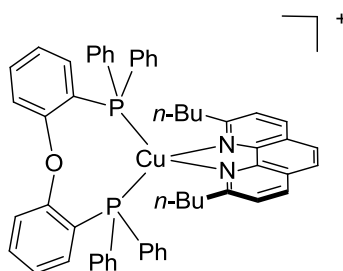


Figura 105. Estructura del complejo $[\text{Cu}(\text{dbp})(\text{POP})]^+$, donde dbp = 2,9-n-butil-1,10-fenantrolina.

Wang y colaboradores utilizaron el mismo complejo, pero cambiando las condiciones experimentales, construyeron un dispositivo verde más eficiente con una η_{lum} máxima de 56 cd A^{-1} a 4.0 V, correspondiente a una η_{ext} del 16 %.²³² Este trabajo subraya la importancia de la optimización de los parámetros del dispositivo LEC, tales como el tiempo de respuesta (dependiente en gran medida del contraíón), el voltaje de conducción y el espesor de la capa emisora.

²³⁰ Amaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Nierengarten, J. F.; Zhou, Z.; Wegh, R. T.; Welter, R. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1313-1316.

²³¹ Slinker, J.; Bernards, D.; Houston, P. L.; Abruna, H. D.; Bernhard, S.; Malliaras, G. G. *Chem. Commun.* **2003**, 2392-2399.

²³² Zhang, Q. S.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Wang, L. X.; Ma, D. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1203-1208.

Muy recientemente, se han descrito dispositivos OLED que incorporan complejos de Cu(I)²³³ alcanzando eficiencias cuánticas externas de hasta un 21.3 % (Figura 106).^{233b}

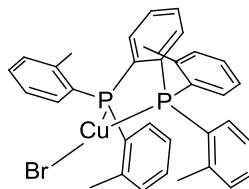


Figura 106. Complejo de Cu(I) incorporado en un OLED.

2. Complejos homolépticos con ligandos fenantrolina [Cu(N^N)₂]⁺

Los complejos bisfenantrolina de Cu(I) generalmente muestran una geometría tetraédrica D_{2d} distorsionada.²³⁴ Tras el proceso de excitación tiene lugar la población del menor estado excitado, con carácter MLCT, y el centro metálico cambia su estado de oxidación formal de Cu(I) a Cu(II).²³⁵ El estado excitado del complejo de Cu(I) experimenta un aumento de la planaridad en comparación con su estado fundamental y asume una geometría similar a la del estado fundamental de los complejos bisfenantrolina de Cu(II).²³⁶ En este estado excitado aplanado de la estructura tetraédrica, queda disponible una quinta vacante de coordinación para los iones d^9 de Cu(II), que puede ser ocupada por especies nucleófilas, tales como moléculas de disolvente y contraiones. Las especies intermedias obtenidas de este modo se denominan “exciplejos pentacoordinados”. Este proceso fue propuesto por McMillin y colaboradores hace más de veinte años (Figura 107), basándose en estudios fotoquímicos clásicos de una serie de complejos [Cu(N^N)₂]⁺ con contraiones de diferente nucleofilia.²³⁷

²³³ (a) Deaton, J. C.; Switatski, S. C.; Kondakov, D. Y.; Young, R. H.; Pawlik, T. D.; Giesen, D. J.; Harkins, S. B.; Miller, A. J. M.; Mickenberg, S. F.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9499-9508. (b) Hashimoto, M.; Igawa, S.; Yashima, M.; Kawata, I.; Hoshino, M.; Osawa, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10348-10351. (c) Zhang, Q.; Komino, T.; Huang, S.; Matsunami, S.; Goushi, K.; Adachi, C. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2327-2336.

²³⁴ Dobson, J. F.; Green, B. E.; Healy, P. C.; Kennard, C. H. L.; Pakawatchai, C.; White, A. H. *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 649-659.

²³⁵ Armaroli, N. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 113-124.

²³⁶ Miller, M. T.; Gantzel, P. K.; Karpishin, T. B. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2285-2290.

²³⁷ Everly, R. M.; McMillin, D. R.; *Photochem. Photobiol.* **1989**, *50*, 711-716.

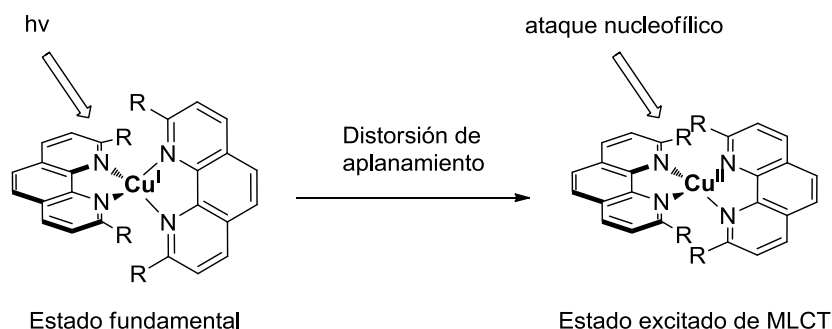


Figura 107. Distorsión de aplanamiento y posterior ataque nucleofílico por el disolvente, contraíón u otras moléculas tras la excitación en complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$.

En esta última década esta hipótesis ha sido confirmada gracias al desarrollo de la técnica LITR-XAS (*light-initiated time-resolved X-ray absorption spectroscopy*).²³⁸ Tras la fotoexcitación mediante una fuente de láser ultrarrápido, esta técnica permite la captura del estado de oxidación transitorio de un átomo metálico así como sus estructuras circundantes. Esta técnica se aplicó en estudios de complejos $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ en disolución y confirmó sin ambigüedades que, en el estado excitado MLCT, el ión cobre se pentacoordina tanto con disolventes poco dadores (tolueno)²³⁹ como altamente dadores (MeCN).²⁴⁰ Además, para ambos casos, el ión cobre se encuentra en el mismo estado de oxidación que el correspondiente para los complejos de Cu(II) en el estado fundamental. También, se han llevado a cabo estudios análogos en complejos de Cu(I) en forma de cristales sólidos.^{241,242} Los estudios LITR-XAS en disolución se han complementado con espectroscopia óptica resuelta en el tiempo. Las propiedades espectroscópicas observadas en una escala de tiempo de ps, están de acuerdo con reordenamientos estructurales en el estado excitado, que corresponden probablemente a una distorsión por aplanamiento.²⁴⁰

El primer estudio sobre complejos luminiscentes $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$ en disolución se realizó en el año 1980. Se observó que, tras la excitación en la región de la banda MLCT, el complejo $[\text{Cu}(\text{A})_2]^+$, donde A = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (*Figura 108*),

²³⁸ Chen, L. X. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, 56, 221-254.

²³⁹ Chen, L. X.; Jennings, G.; Liu, T.; Gosztola, D. J.; Hessler, J. P.; Scaltrito, D. V.; Meyer, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10861-10867.

²⁴⁰ Chen, L. X.; Shaw, G. B.; Novozhilova, I.; Liu, T.; Jennings, G.; Attenkofer, K.; Meyer, G. J.; Coppens, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7022-7034.

²⁴¹ Coppens, P.; Vorontsov, I. I.; Graber, T.; Kovalevsky, A. Y.; Chen, Y. S.; Wu, G.; Gembicky, M.; Novozhilova, I. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5980-5981.

²⁴² Coppens, P. *Chem. Commun.* **2003**, 1317-1320.

mostraba un espectro de emisión con una $\lambda_{\text{máx}}$ aproximadamente a 700 nm y un tiempo de vida de 54 ns en CH_2Cl_2 sin desgasificar.²⁴³ Los complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$ eran luminiscentes en disolventes poco dadores de electrones, normalmente en CH_2Cl_2 . A temperatura ambiente, la banda de emisión de estos complejos era ancha mostrando $\lambda_{\text{máx}}$ en el intervalo de 680 - 740 nm, con bajos rendimientos cuánticos comprendidos entre 10^{-3} - 10^{-4} .²³⁵ Los tiempos de vida del estado excitado en CH_2Cl_2 eran fuertemente dependientes del grado de distorsión de dicho estado y de la protección del exciplexo frente a la desactivación. Se planteó la hipótesis de que la emisión se origina desde el propio exciplexo pentacoordinado que se desactiva a una especie pentacoordinada en el estado fundamental, la cual finalmente pierde el quinto ligando nucleofílico para regenerar el estado fundamental inicial del complejo pseudotetraédrico.²³⁹ En los últimos años se ha observado que algunos complejos de $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$ muestran una emisión con un tiempo de vida del orden de 13 – 16 ps, asignado a la desactivación de un estado $^1\text{MLCT}$,²⁴⁴ mientras que una componente de vida larga (por encima de 50 ns) podría deberse a una fosforescencia desde un estado $^3\text{MLCT}$.²⁴⁵ Los tiempos de vida de los complejos homolépticos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$ con los ligandos fenantrolina B y C (*Figura 108*), son 80²⁴⁶ y 930 ns²⁴⁷ respectivamente, lo que supone más de un orden de magnitud de diferencia.

²³⁵ Armaroli, N. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 113-124.

²³⁹ Chen, L. X.; Jennings, G.; Liu, T.; Gosztola, D. J.; Hessler, J. P.; Scaltrito, D. V.; Meyer, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10861-10867.

²⁴³ Blaskie, M. W.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3519-3522.

²⁴⁴ Williams, R. M.; De Cola, L.; Hartl, F.; Lagref, J. J.; Planeix, J. M.; De Cian, A.; Hosseini, M. W. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 253-261.

²⁴⁵ Siddique, Z. A.; Yamamoto, Y.; Ohno, T.; Nozaki, K. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6366-6378.

²⁴⁶ Ichinaga, A. K.; Kirchhoff, J. R.; McMillin, D. R.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Marnot, P. A.; Sauvage, J. P. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4290-4292.

²⁴⁷ Cunningham, C. T.; Cunningham, K. L. H.; Michalec, J. F.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4388-4392.

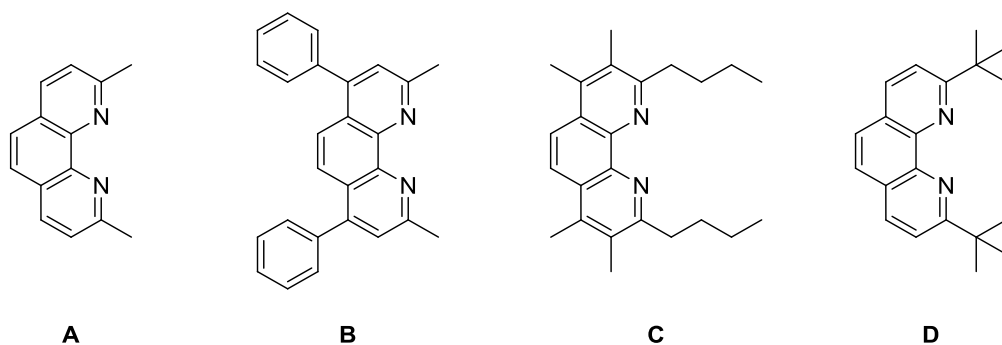


Figura 108. Ligando A (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina), B (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina), C (2,9-di-n-butil-3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina) y D (2,9-di-terc-butil-1,10-fenantrolina).

Medido bajo las mismas condiciones, el tiempo de vida del complejo $[\text{Cu}(\text{B})_2]^+$ es muy similar al del complejo $[\text{Cu}(\text{A})_2]^+$ (80 ns), lo que sugiere que en la determinación del tiempo de vida la deslocalización electrónica de los ligandos,²⁴⁸ que es más eficaz para el ligando B, es menos importante que los factores estéricos. En el ligando C la sustitución en las posiciones 3 y 8 con un grupo metilo resulta particularmente eficaz para limitar la desactivación del exciplexo, lo que se traduce en un tiempo de vida de 1 μs . En general, la gran mayoría de los complejos homolépticos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$ muestran tiempos de vida en el intervalo de 80-350 ns en disolución.²³⁵ El complejo heteroléptico $[\text{Cu}(\text{A})(\text{D})]^+$ (Figura 108),²⁴⁹ en el cual la distorsión del estado excitado está fuertemente limitada por el voluminoso sustituyente *terc*-butilo, muestra un tiempo de vida más largo (730 ns, $\Phi_{\text{em}} = 0.01$, CH_2Cl_2 desoxigenado). A modo de curiosidad, merece la pena indicar que por motivos estéricos la formación del complejo homoléptico $[\text{Cu}(\text{D})_2]^+$ resulta muy complicada.

Parker y colaboradores asignaron la emisión de luz que presenta un desplazamiento de Stokes por encima de 5000 cm^{-1} a un estado de menor energía $^3\text{MLCT}$,²⁵⁰ del mismo modo que los conocidos complejos octaédricos de $\text{Ru}(\text{II})$ con ligandos polipiridínicos.²⁵¹ McMillin y colaboradores, sugirieron que la emisión de los compuestos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$ se origina desde dos estados excitados MLCT en equilibrio

²³⁵ Armaroli, N. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 113-124.

²⁴⁸ Miller, M. T.; Karpishin, T. B. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5246-5249.

²⁴⁹ Miller, M. T.; Gantzel, P. K.; Karpishin, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4292-4293.

²⁵⁰ Parker, W. L.; Crosby, G. A.; *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5692-5696.

²⁵¹ Juris, A.; Balzani, V.; Barigelli, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85-277.

térmico, es decir, un singlete ($^1\text{MLCT}$) y un triplete ($^3\text{MLCT}$).²⁵² La diferencia de energía entre estos dos estados es de $1500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ y, a temperatura ambiente, la población del nivel excitado de menor energía $^3\text{MLCT}$ supera a la del $^1\text{MLCT}$. A 77 K la mayor parte de la población está congelada en el estado triplete, observándose un desplazamiento de la banda de emisión hacia el rojo y una emisión más débil en comparación con la emisión a temperatura ambiente, una tendencia más bien inusual. Otros estudios más recientes han confirmado y perfeccionado esta teoría.^{239,245,253}

Armaroli y colaboradores realizaron un estudio detallado sobre las propiedades luminiscentes dependientes de la temperatura de una serie de complejos $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ con ligandos fenantrolina 2,9-disustituidas.²⁵³ El modelo de dos niveles anteriormente descrito, el cual implica un desplazamiento hacia el rojo y una disminución de la intensidad de la emisión al disminuir la temperatura, se cumple siempre excepto cuando se emplea cadenas alquílicas largas como sustituyentes en las fenantrolinas. En este caso, la tendencia “normal” se cumple solo cuando la matriz se mantiene fluida ($T > 150\text{ K}$), ya que cuando la matriz se vuelve rígida ($T < 120\text{ K}$) se observa un desplazamiento hacia el azul y un aumento de la intensidad. A 95 K estos compuestos emiten luz con una intensidad similar a la de los compuestos de Ru(II) .²⁵³

El comportamiento inusual de los complejos que contienen ligandos con cadenas alquílicas largas ha sido atribuido a un factor estérico, en lugar de a un factor electrónico. Esta interpretación fue confirmada por Siddique y colaboradores, quienes observaron una constante radiativa (k_r) del nivel excitado de menor energía $^3\text{MLCT}$ sensible a la estructura y que aumentaba de forma considerable cuando el ángulo diedro, ϑ_z , se acercaba a 90° .²⁴⁵ En otras palabras, en una matriz rígida las cadenas alquílicas largas bloquean la geometría del estado fundamental, originando una intensa luminiscencia naranja desde el nivel excitado de menor energía $^3\text{MLCT}$.

²³⁹ Chen, L. X.; Jennings, G.; Liu, T.; Gosztola, D. J.; Hessler, J. P.; Scaltrito, D. V.; Meyer, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10861-10867.

²⁴⁵ Siddique, Z. A.; Yamamoto, Y.; Ohno, T.; Nozaki, K. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6366-6378.

²⁵² Kirchhoff, J. R.; Gamache, R. E.; Blaskie, M. W.; Del Paggio, A. A.; Lengel, R. K.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2380-2384.

²⁵³ Felder, D.; Nierengarten, J. F.; Barigelletti, F.; Ventura, B.; Armaroli, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6291-6299.

Recientemente, se ha observado una intensa luminiscencia a 77 K en un complejo homoléptico que contiene un grupo fenilo como sustituyente, ligando E (*Figura 109*), lo que corroboraría la idea de que los factores estéricos son mucho más importantes que los electrónicos.

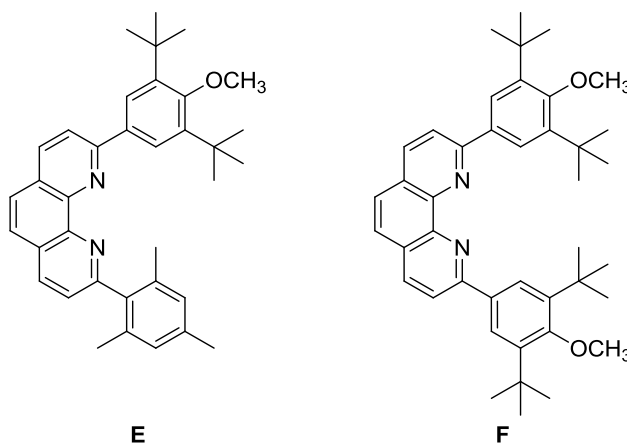


Figura 109. Ligando E (2-(3,5-di-*tert*-butil-4-metoxifenil)-9-(2,4,6-trimetilfenil)-1,10-fenantrolina) y F (2,9-bis(3,5-di-*tert*-butil-4-metoxifenil)-1,10-fenantrolina).

El tiempo de vida del complejo $[\text{Cu}(\text{E})_2]^+$ en una disolución desoxigenada (285 ns) se ve escasamente afectado bajo condiciones oxigenadas (266 ns), siendo notablemente elevado también en MeOH (182 ns) donde la mayoría de los complejos $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ no muestran luminiscencia. La insensibilidad inusual del tiempo de vida con respecto al disolvente también se observa para el complejo $[\text{Cu}(\text{F})_2]^+$ (*Figura 109*), lo que sugiere que los grupos *tert*-butilo son muy eficaces en la prevención de la formación del exciplexo pentacoordinado a temperatura ambiente.²⁵⁴ A diferencia del complejo $[\text{Cu}(\text{E})_2]^+$, el complejo $[\text{Cu}(\text{F})_2]^+$ es prácticamente no luminiscente en una matriz rígida a 77 K, destacando una vez más que pequeños cambios pueden afectar a la estructura molecular y, en consecuencia, al rendimiento de la emisión. Probablemente, en el complejo $[\text{Cu}(\text{E})_2]^+$, los grupos metilo del sustituyente fenilo (*Figura 109*) sean la clave para sus buenas propiedades luminiscentes. Algunos estudios en estado sólido confirman la fuerte dependencia de los tiempos de vida de los complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$ con respecto a las distorsiones geométricas: cuanto menor es la distorsión de la geometría pseudotetraédrica ideal, mayor es el tiempo de vida.²⁵⁵

²⁵⁴ Gushurst, A. K. I.; McMillin, D. R.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J. P. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4070-4072.

²⁵⁵ Kovalevsky, A. Y.; Gembicky, M.; Coppens, P. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8282-8289.

3. Complejos heterolépticos con ligandos diimina/difosfina [Cu(N^N)(P^P)]⁺

Los complejos heterolépticos de Cu(I) que contienen ambos ligandos N^N y P^P, [Cu(N^N)(P^P)]⁺, se han estudiado desde finales de 1970.²⁵⁶ La sustitución de un ligando N^N por una unidad P^P conduce a menudo a una mejora de las propiedades emisoras. La incesante búsqueda de complejos altamente luminiscentes,²⁵⁷ ha despertado un renovado interés en estos compuestos durante los últimos años.^{258,259,260} En estos complejos heterolépticos se observa un notable desplazamiento hacia el azul de las bandas de menor energía en comparación con los típicos complejos [Cu(N^N)₂]⁺.

La bandas espectrales de UV por debajo de 350 nm se deben a transiciones centradas en el ligando mientras que las del intervalo 350 – 450 nm se atribuyen a transiciones MLCT. Los complejos [Cu(N^N)(P^P)]⁺ experimentan una drástica desactivación por oxígeno, como se deduce de la fuerte diferencia de los tiempos de vida del complejo [Cu(dbp)(POP)]⁺ en disoluciones de CH₂Cl₂ desoxigenado y sin desoxigenar, 17600 ns y 250 ns respectivamente.²³⁰ El carácter del estado emisor de los complejos [Cu(N^N)(P^P)]⁺ ha sido un tema controvertido desde que se efectuó la primera caracterización de este complejo.²⁵⁶ Recientemente se ha conseguido establecer, tanto teórica como experimentalmente, su naturaleza ³MLCT [d(Cu)→π*(diimina)].^{258,261,262} El efecto electroatractor de la unidad P^P tiende a desfavorecer la donación de electrones Cu(I)→N-N, como también se refleja en el potencial de oxidación más elevado del centro Cu(I) en comparación con los complejos [Cu(N^N)₂]⁺,²⁶³ dando lugar a un desplazamiento hacia el azul de las transiciones MLCT.

²³⁰ Armaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Nierengarten, J. F.; Zhou, Z.; Wegh, R. T.; Welter, R. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1313-1316.

²⁵⁶ Buckner, M. T.; McMillin, D. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 759-761.

²⁵⁷ Lowry, M. S.; Bernhard, S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7970-7977.

²⁵⁸ Cuttell, D. G.; Kuang, S. M.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R.; Walton, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6-7.

²⁵⁹ McCormick, T.; Jia, W. L.; Wang, S. N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 147-155.

²⁶⁰ Tsukuda, T.; Nakamura, A.; Arai, T.; Tsubomura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 288-290.

²⁶¹ Yang, L.; Feng, J. K.; Ren, A. M.; Zhang, M.; Ma, Y. G.; Liu, X. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1867-1879.

²⁶² Howell, S. L.; Gordon, K. C. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2536-2544.

²⁶³ Kuang, S. M.; Cuttell, D. G.; McMillin, D. R.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3313-3322.

Esto, de acuerdo con la denominada *energy-gap law*,²⁶⁴ explica el aumento de la emisión de los complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$, normalmente en el verde, en comparación con el rojo claro de los complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$.

En los complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ la eficiencia de la luminiscencia depende fuertemente del disolvente y del oxígeno, ya que puede disminuir por la desactivación del exciplexo,^{265,266} de acuerdo con lo observado para los complejos análogos $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$. Por lo tanto, la geometría de los complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ desempeña un papel clave en la eficiencia de la luminiscencia, a pesar de que es difícil de predecir a priori.

Se han preparado una variedad de ligandos fosfina bidentados para su coordinación a Cu(I) con ligandos de tipo fenantrolina: el bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter (POP), la trifenilfosfina (PPh_3), el bis(difenilfosfino)etano (dppe) y el bis(difenilfosfino)metano (dppm), son algunos de los ejemplos (Figura 110).^{230,258,260,267,268}

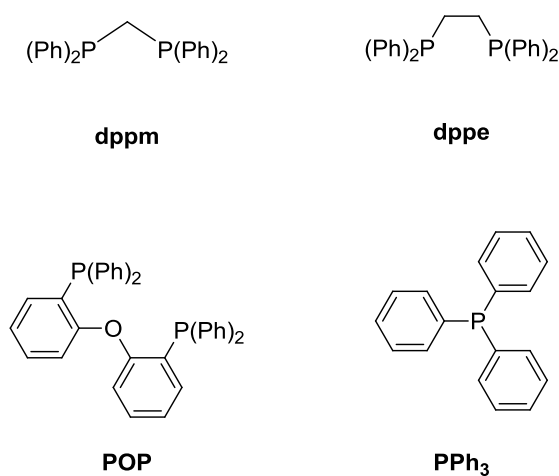


Figura 110. Ejemplos de ligandos fosfina.

²³⁰ Armaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Nierengarten, J. F.; Zhou, Z.; Wegh, R. T.; Welter, R. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1313-1316.

²⁵⁸ Cuttell, D. G.; Kuang, S. M.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R.; Walton, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6-7.

²⁶⁰ Tsukuda, T.; Nakamura, A.; Arai, T.; Tsubomura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 288-290.

²⁶⁴ Englman, R.; Jortner, J. *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145-164.

²⁶⁵ Rader, R. A.; McMillin, D. R.; Buckner, M. T.; Matthews, T. G.; Casadonte, D. J.; Lengel, R. K.; Whittaker, S. B.; Darmon, L. M.; Lytle, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5906-5912.

²⁶⁶ Palmer, C. E. A.; McMillin, D. R.; Kirmaier, C.; Holten, D. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3167-3170.

²⁶⁷ Tsubomura, T.; Takahashi, N.; Saito, K.; Tsukuda, T. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 678-679.

²⁶⁸ Saito, K.; Arai, T.; Takahashi, N.; Tsukuda, T.; Tsubomura, T. *Dalton Trans.* **2004**, 4444-4448.

Entre ellos, cabe destacar la familia de complejos mononucleares $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{POP})]^+$, donde phen indica un derivado sustituido de la 1,10-fenantrolina, que muestra una gran mejora en la eficiencia de emisión en comparación con los compuestos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$.²⁵⁸ La sustitución de la fenantrolina sin sustituyentes por análogos dimetil- o difenilsustituidos, el eficiente impedimento estérico y el efecto electroatractor del ligando POP, parecen ser los responsables del notable aumento de los rendimientos cuánticos ($\Phi_{\text{lum}} \sim 0.15$ en CH_2Cl_2 desoxigenado) y de los largos tiempos de vida ($\sim 15 \mu\text{s}$). Sin embargo, la sustitución del ligando POP por dos ligandos PPh_3 , no produce una mejora en el comportamiento luminiscente, debido a que la menor rigidez de la geometría da lugar a emisiones débiles y desplazadas hacia el rojo comparables a las de los complejos del tipo $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$. Es importante destacar que, el ángulo P-Cu-P disminuye de 122.7° en el complejo $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{PPh}_3)_2]^+$ a 116.4° en el complejo $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{POP})]^+$, permitiendo un acceso más fácil a la quinta posición de coordinación para la desactivación del excíplejo en el compuesto $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{PPh}_3)_2]^+$. Este ejemplo pone de manifiesto la importancia de que ambas condiciones se cumplan simultáneamente (la protección estérica y el incremento del carácter electroatractor del ligando $\text{P}^{\wedge}\text{P}$) para optimizar el rendimiento de fotoluminiscencia en los compuestos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$.

También se han realizado estudios donde se ha sustituido el ligando POP por el ligando 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (dppf) (*Figura 111*).²⁶⁹ A diferencia de los primeros, los complejos con el ligando dppf no mostraron luminiscencia a temperatura ambiente ni a 77 K. Este comportamiento fue atribuido a una fuerte transferencia de carga de la unidad de Cu(I) a la unidad dppf, debido a su proximidad en el espacio.

²⁵⁸ Cuttall, D. G.; Kuang, S. M.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R.; Walton, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6-7.

²⁶⁹ Armaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Duhayon, C.; Dalavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1032-1042.

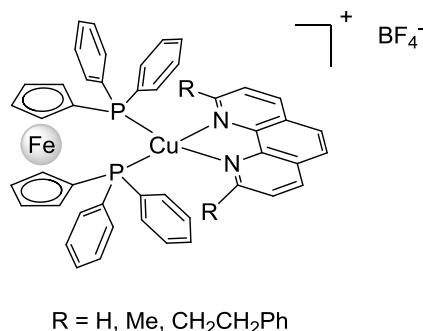


Figura 111. Complejos $[Cu(N^N)(P^P)]^+$ con el ligando dppf.

La importancia de la elección del ligando P[^]P para la coordinación al centro metálico también se puso de manifiesto en el estudio de Wang y colaboradores,²⁵⁹ en el que se utilizaron ligandos diferentes de fenantrolina (*Figura 112*).

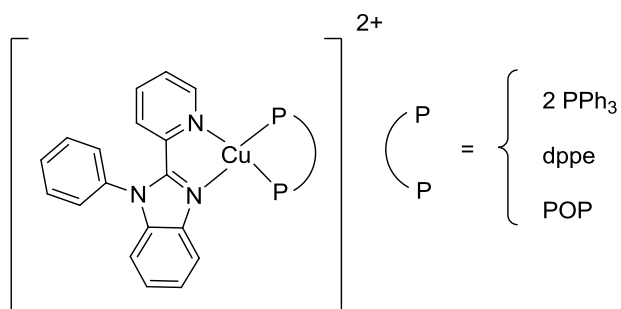


Figura 112. Complejos $[Cu(N^N)(P^P)]^+$ con ligandos diferentes de fenantrolina.

En este caso particular, al mantener el ligando N[^]N sin cambios, las propiedades luminiscentes de los complejos (en matriz sólida, a temperatura ambiente) mejoraban al sustituir dppe por POP y sorprendentemente, POP por PPh₃. Aunque cuando se combina con ligandos fenantrolina el ligando POP conduce a las propiedades luminiscentes más favorables, uno de los mejores resultados se ha observado con PPh₃. Esto demuestra la combinación de efectos estéricos y electrónicos sutiles de ambos ligandos, N[^]N y P[^]P, son cruciales para un aumento de la emisión, por lo que no es fácil de elaborar unas reglas generales para predecir el comportamiento óptico de los complejos $[Cu(N^N)(P^P)]^+$. Desde un punto de vista electrónico, ambas unidades, POP y PPh₃, dan lugar al habitual desplazamiento hacia el azul del estado MLCT en comparación con los compuestos $[Cu(N^N)_2]^+$, lo que es

²⁵⁹ McCormick, T.; Jia, W. L.; Wang, S. N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 147-155.

predecible a partir del potencial de oxidación sustancialmente mayor del centro de Cu(I) de los complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$.

También se han sintetizado y estudiado compuestos dinucleares de Cu(I). A pesar de la presencia de un ligando tipo P-P, el complejo A (*Figura 113*) muestra una banda de emisión con una $\lambda_{\text{máx}}$ de 700 nm con un tiempo de vida de 320 ns en estado sólido.²⁷⁰ La estructura cristalina de rayos X indica una geometría tetraédrica distorsionada que, junto a la débil protección del ligando 2,5-bppz N[^]N (2,5-bis(2-piridil)pirazina), conducen a un compuesto con una débil emisión roja. Al cambiar el ligando N[^]N, complejo B (*Figura 113*), se detectó una intensa emisión verde ($\lambda_{\text{máx}}$ = 550 nm) con un rendimiento cuántico de 0.17 a 77 K en CH₂Cl₂.²⁷¹ Para el complejo B, aunque la geometría es similar a la de A, los potenciales de oxidación del ligando N-N son sustancialmente mayores, colocando los niveles MLCT a una energía superior.

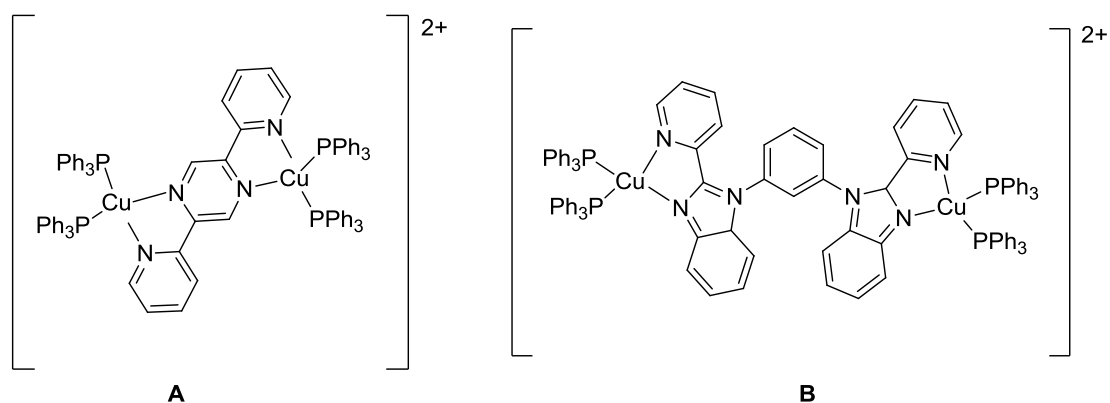


Figura 113. Complejos dinucleares de Cu(I).

Wang y colaboradores diseñaron una novedosa serie de ligandos N-N e investigaron el efecto de la conjugación y la rigidez de los ligandos N-N en las propiedades luminiscentes (*Figura 114*).²⁷²

²⁷⁰ Tsubomura, T.; Enoto, S.; Endo, S.; Tamane, T.; Matsumoto, K.; Tsukuda, T. *Inorg Chem.* **2005**, *44*, 6373-6378.

²⁷¹ Jia, W. L.; McCormick, T.; Tao, Y.; Lu, J. P.; Wang, S. N. *Inorg Chem.* **2005**, *44*, 5706-5712.

²⁷² Zhang, Q.; Ding, J.; Cheng, Y.; Wang, L.; Xie, Z.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2983-2990.

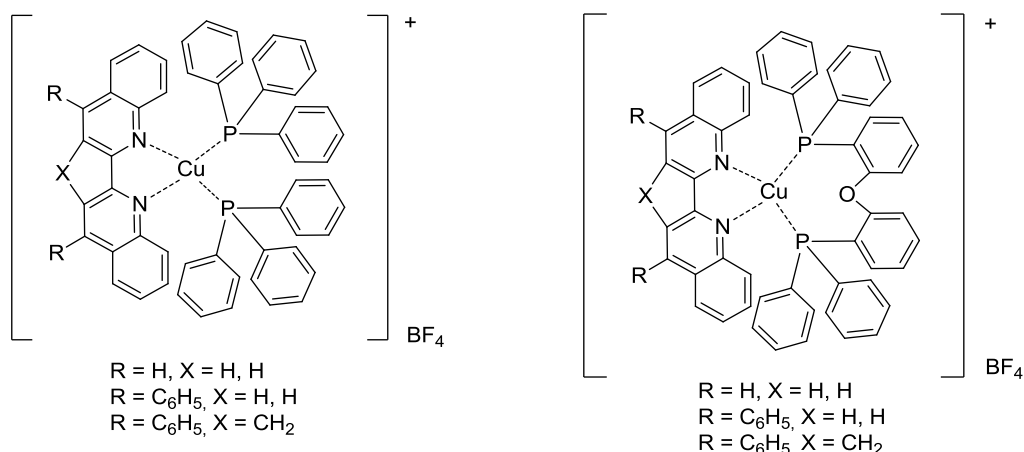


Figura 114. Complejos sintetizados por Wang y colaboradores.

La perspectiva de las nuevas aplicaciones optoelectrónicas ha conducido a la búsqueda de otros complejos de Cu(I) que han dado lugar a varias líneas de investigación. Por ejemplo, el típico quelato de tipo fenantrolina N^N en $[Cu(N^N)(P^P)]^+$ ha sido remplazado por haluros²⁷³ u otros ligandos diimina.²⁷⁴ Los complejos resultantes han mostrado propiedades luminiscentes atractivas y elevados rendimientos cuánticos (Figura 115).

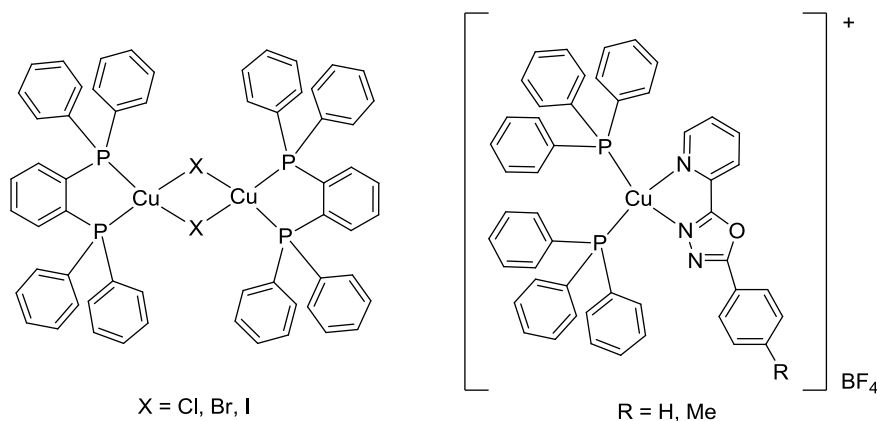


Figura 115. Complejos de Cu(I) con ligandos diferentes de fenantrolina.

²⁷³ Tsuboyama, A.; Kuge, K.; Furugori, M.; Okada, S.; Hoshinoand, M.; Ueno, K. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1992-2001.

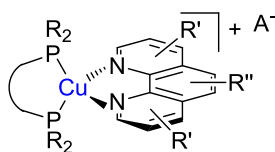
²⁷⁴ (a) Wong, E.; Li, J.; Seward, C.; Wang, S. *Dalton Trans.* **2009**, 1776-1785. (b) Zhang, L.; Li, B.; Su, Z. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 13968-13973. (c) Zhang, G.; Li, X.; Jiang, X.; Sun, P. *J. Lumin.* **2010**, 130, 976-980. (d) Zhang, D. *Lumin.* **2010**, 130, 1419-1424. (e) Wei, F.; Fang, L.; Huang, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 2600-2605. (f) Crestani, M. G.; Manbeck, G. F.; Brennessel, W. W.; McCormick, T. M.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7172-7188. (g) Czerwieniec, R.; Yu, J.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8293-8301. (h) Min, J.; Zhang, Q.; Sun, W.; Cheng, Y.; Wang, L. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 686-693. (i) Hsu, C.-W.; Lin, C.-C.; Chung, M.-W.; Chi, Y.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Chang, C.-H.; Chen, P.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12085-12099. (j) Chen, J.-L.; Cao, X.-F. Gu, W.; Wen, H.-R.; Shi, L.-X.; Rong, G.; Luo, P. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 1894-1897. (k) Bai, W.; Sun, L. *J. Lumin.* **2012**, 132, 2697-2703. (l) Wada, A.; Zhang, Q.; Yasuda, T.; Takasu, I.; Enomoto, S.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5340-5342.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Como ya se ha comentado anteriormente, el bajo coste, la baja toxicidad y la mayor abundancia del cobre en comparación con otros metales, junto con las propiedades luminiscentes prometedoras de algunos complejos de Cu(I), ha despertado en los últimos años un enorme interés en este tipo de complejos, especialmente en los que contienen ligandos neutros del tipo fenantrolina y fosfina.

De acuerdo con estos aspectos, el objetivo principal de este trabajo fue la preparación de complejos de Cu(I) con diferentes ligandos de tipo fenantrolina y fosfina y el estudio de sus propiedades ópticas, a fin de determinar qué tipo de ligandos confieren las mejores propiedades emisoras y optimizar sus propiedades luminiscentes.



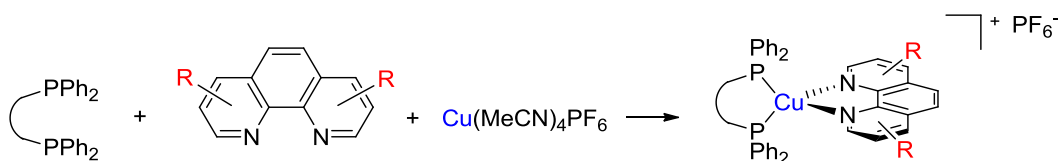
Por un lado, se estudiará el efecto del ángulo de quelación de las diferentes fosfinas, y por otro, el efecto de los sustituyentes de las diferentes fenantrolinas. Una vez sintetizados los complejos se llevará a cabo el análisis de los espectros de absorción UV-Visible y de emisión, a fin de obtener información sobre las propiedades luminiscentes de estos sistemas.

CAPÍTULO II

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como ya se ha mencionado anteriormente, el objetivo de este capítulo ha sido el estudio de complejos de Cu(I) de tipo $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$, con el propósito de determinar qué tipo de ligandos confieren las mejores propiedades emisoras.

Los complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía.^{263,268,275} Como precursor se empleó $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$, ya que este tipo de complejos resultan adecuados para llevar a cabo reacciones de intercambio de ligandos dada la labilidad del ligando acetonitrilo. En primer lugar, se llevó a cabo el tratamiento de $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6$ con la correspondiente fenantrolina (1 equiv.) y la correspondiente fosfina (1 equiv. para las bidentadas; 2 equiv. para PPh_3) en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente durante 1 h y 30 min (*Esquema 41*). Posteriormente se añadió Et_2O a la mezcla de reacción, lo que dio lugar a la precipitación de los complejos, que finalmente se lavaron con Et_2O y se recrystalizaron en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$.



Esquema 41

Todas las fenantrolinas utilizadas para la síntesis de dichos complejos se adquirieron y fueron directamente empleadas en las condiciones en que se comercializan excepto la 2,9-di-*n*-butil-1,10-fenantrolina (**69**) y la 2,9-di-fenil-1,10-fenantrolina (**70**) que se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía (ver *Parte Experimental*).

De esta forma se llevó a cabo la preparación de 28 complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ cuyas estructuras se muestran a continuación (*Figura 116*).

²⁶³ Kuang, S. M.; Cuttall, D. G.; McMillin, D. R.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3313-3322.

²⁶⁸ Saito, K.; Arai, T.; Takahashi, N.; Tsukuda, T.; Tsubomura, T. *Dalton Trans.* **2004**, 4444-4448.

²⁷⁵ Saito, K.; Tsukuda, T.; Tsubomura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 437-441.

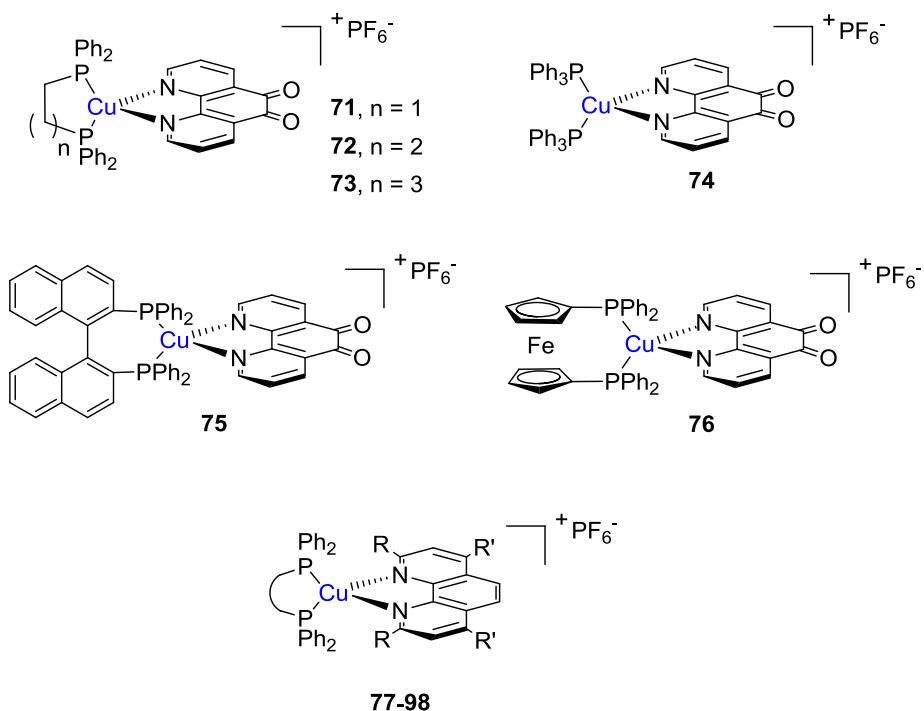


Figura 116. Estructuras de los complejos $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]^{+}$ **71-98** preparados.

Tabla 16. Complejos $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]^{+}$ **77-98**

Complejo	Ligando P [^] P ^a	R	R'	Complejo	Ligando P [^] P ^a	R	R'
77	dppe	H	H	88	dppf	H	Ph
78	dppp	H	H	89	dppe	Me	Ph
79	dppb	H	H	90	dppp	Me	Ph
80	PPh ₃	H	H	91	dppb	Me	Ph
81	BINAP	H	H	92	PPh ₃	Me	Ph
82	dppf	H	H	93	BINAP	Me	Ph
83	dppe	H	Ph	94	dppf	Me	Ph
84	dppp	H	Ph	95	dppb	ⁿ Bu	H
85	dppb	H	Ph	96	PPh ₃	ⁿ Bu	H
86	PPh ₃	H	Ph	97	dppb	Ph	H
87	BINAP	H	Ph	98	PPh ₃	Ph	H

(a) 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe); 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp); 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb); 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo (BINAP); 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (dppf).

Las medidas fotofísicas de los complejos en disolución se han realizado empleando como disolvente CH_2Cl_2 y a concentraciones de $\sim 10^{-5}\text{M}$. Los máximos de absorción y los coeficientes de absorción molar se encuentran recogidos en la *Tabla 17*.

Tabla 17. Máximos de absorción y coeficientes de absorción molar para los complejos **71-98** en CH_2Cl_2 a 298 K.

Com.	Absorción $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$	Com.	Absorción $\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$
71	252 (59600) 284sh (27800), 359sh (4200), 439 (7710)	85	284 (75400) 312sh (26150), 403 (8750)
72	248 (49400), 254sh (47900), 286sh (22100), 301sh (16800), 345 (2570), 433 (5240)	86	284 (82100), 317sh (20770), 372 (8050)
73	249 (43700), 254sh (42800), 289sh (20800), 304sh (13100), 351 (3160), 424 (3990)	87	232 (119400) 285 (64400), 319sh (22000), 421 (8050)
74	253 (50500), 365 (4260)	88	288 (76500), 323sh (19200), 362sh (4800), 394 (4340)
75	239 (125300), 436 (7734)	89	231 (86200), 248sh (48700), 285 (75400), 413 (8120), 479sh (3150)
76	251 (62800), 285sh (27400), 303sh (17700), 383 (4300), 424 (4360)	90	285 (76200), 404 (6380), 470 (3420)
77	232 (56600), 249sh (26800), 270 (46700), 291sh (25500), 317sh (9980), 333sh (4830), 418 (6040)	91	286 (54600), 392 (4810)
78	270 (58800), 287sh (31600), 412 (6210)	92	286 (81800), 373 (4980), 479 (810)
79	270 (42900) 289sh (23500), 402 (3990)	93	234 (177000), 402 (8250),
80	269 (62500), 288sh (31000), 323sh (4700), 373 (4600)	94	286 (85600), 382 (7200), 484sh (1400)
81	267 (95300), 291sh (48600), 317sh (21400), 332sh (15600), 359sh (9120), 412 (10300)	95	275 (60700), 293sh (37700), 326sh (5480), 380 (4190), 459 (2880)
82	268 (52000), 294sh (23900), 405 (4280)	96	281 (71600), 364 (2300), 457 (1650)
83	286 (83500), 313sh (34100), 428 (11500)	97	246 (45000), 302 (2830), 426sh (1750)
84	286 (55700), 364 (3220), 410 (4010)	98	237 (43800), 299 (27300), 411 (1890)

Todos los compuestos presentan espectros de absorción característicos de complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$, por ello, en esta sección solo aparece una selección representativa de dichos espectros. No obstante, el resto de los espectros se encuentran recogidos en el *Anexo*.

Como se muestra en la *Figura 117*, en los espectros de absorción se pueden observar las bandas de mayor energía (< 350 nm) correspondientes a transiciones centradas en el ligando (CL) y las de menor energía (350 – 450 nm) de intensidad moderada correspondientes a las transiciones MLCT [$d(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(\text{diimina})$]. Además, para algunos de los complejos (**89-98**) podemos observar una banda adicional en la región del espectro de 450-500 nm, que podrían proceder de los correspondientes complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$, originados por la reacción de desproporción en disolución²⁶³ de los complejos mixtos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$. Los espectros de RMN de dichos complejos confirman la presencia de los complejos resultantes de su desproporción

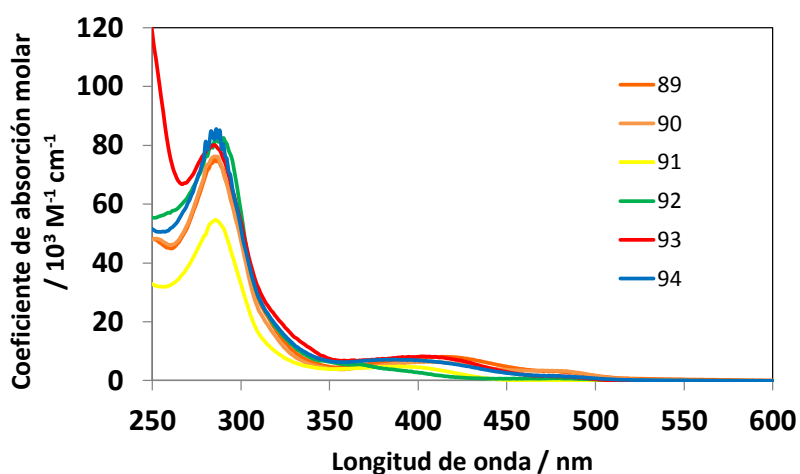


Figura 117. Espectros de absorción de los complejos **89-94**.

²⁶³ Kuang, S. M.; Cuttall, D. G.; McMillin, D. R.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3313-3322.

Tabla 18. Datos fotofísicos de los complejos **71-88** a 77 K en éter etílico/isopentano/etanol (2:2:1 v/v).

	71	72	73	74	75	76	77	78	79
Emisión 77 K λ_{\max} / nm	-	-	550sh, 591	-	550, 597	-	615	611	602
τ / μ s 77 K	-	-	185 a 550 nm 166 a 585 nm	-	$\tau_1 = 76$; $\tau_2 = 13$ a 580 nm	-	157	225	170
	80	81	82	83	84	85	86	87	88
Emisión 77 K λ_{\max} / nm	602	506, 592	-	-	635	599	502, 596	619	-
τ / μ s 77 K	158	246 a 600 nm	-	-	198	230	390 a 500 nm 168 a 600 nm	240	-

Tabla 19. Datos fotofísicos de los complejos **89-98** en CH_2Cl_2 a 298 K excepto cuando se especifican otras condiciones.

Comp.	Emisión λ_{\max} / nm 298 K	τ / ns ^a 298 K	Φ_{lum} ^b	k_r ^c / 10^3 s^{-1}	Σk_{nr} ^c / 10^5 s^{-1}	$K_Q^{\text{O}_2 d}$ / $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 298 K	Emisión ^e 77 K λ_{\max} / nm	τ / μ s ^e 77 K
89	624	1800 (340)	0.014	7.8	5.5	11	569	1100
90	609	5000 (385)	0.055	11	1.9	11	571	760
91	589	10600 (466)	0.175	17	0.8	9.3	566	380
92	562	31000 (544)	0.17	5.5	0.3	8.2	575	750
93	639	2200 (370)	0.05	22.7	4.3	10.2	495, 579	4900 a 495 nm 365 a 600 nm
94	-	-	-	-	-	-	-	-
95	573	13000 (276)	0.095	7.3	0.7	16.1	552	350
96	539	20000 (280)	0.19	9.5	0.4	16	533, 638	260 a 525 nm 255 a 635 nm
97	-	-	-	-	-	-	-	-
98	605	8200 (320)	0.01	1.2	1.2	13.7	-	-

(a) Valores en disoluciones sin desgasificar entre paréntesis. (b) Medido empleando una disolución acuosa de $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ como estándar. (c) Constante de velocidad radiativa, k_r , y constante de velocidad no radiativa, Σk_{nr} ; calculadas a partir del rendimiento cuántico y el tiempo de vida asumiendo la formación del estado emisor con una eficiencia unitaria; de tal manera que $k_r = \Phi_{\text{lum}}/\tau$ y $\Sigma k_{\text{nr}} = (1/\tau) - k_r$. (d) Constante de velocidad bimolecular para la desactivación por O_2 , calculada a partir de las intensidades relativas de la emisión en disoluciones desgasificadas y sin desgasificar y tomando $[\text{O}_2] = 2.2 \text{ mM}$ en CH_2Cl_2 a presión atmosférica y a 298 K. (e) Datos a 77 K en éter etílico/isopentano/etanol (2:2:1 v/v).

Tabla 20. Datos fotofísicos de los complejos **71-98** en estado sólido (polvo).

Complejo	Emission λ_{max} / nm	τ / μs	Complejo	Emission λ_{max} / nm	τ / μs
71	-	-	85	590	$\tau_1=0.04$ (30%) $\tau_2=1.3$ (70%)
72	-	-	86	-	-
73	-	-	87	591	$\tau_1=0.4$ (6%) $\tau_2=1.9$ (94%)
74	-	-	88	-	-
75	510	$\tau_1=8.4$ (80%) $\tau_2=0.7$ (20%)	89	518, 650	$\tau_1=1.6$ (39%) $\tau_2=0.6$ (61%)
76	-	-	90	656	$\tau_1=0.4$ (38%) $\tau_2=1.0$ (62%)
77	566	$\tau_1=0.1$ (4%) $\tau_2=2.5$ (96%)	91	610	$\tau_1=2.1$ (94%) $\tau_2=0.3$ (6%)
78	579	$\tau_1=0.03$ (29%) $\tau_2=2.8$ (71%)	92	520	$\tau_1=1.0$ (15%) $\tau_2=4.7$ (85%)
79	570	$\tau_1=3.3$ (78%) $\tau_2=0.9$ (22%)	93	518	$\tau_1=1.2$ (61%) $\tau_2=0.4$ (39%)
80	527	$\tau_1=4.4$ (98%) $\tau_2=0.2$ (2%)	94	-	-
81	554	$\tau_1=1.3$ (73%) $\tau_2=0.4$ (27%)	95	511sh, 610	$\tau_1=0.8$ (6%) $\tau_2=6.7$ (94%)
82	-	-	96	530	$\tau_1=5.1$ (77%) $\tau_2=0.6$ (23%)
83	600	$\tau_1=0.8$ (65%) $\tau_2=0.4$ (35%)	97	518	$\tau_1=0.3$ (59%) $\tau_2=1.2$ (41%)
84	579	$\tau_1=2.7$ (93%) $\tau_2=0.4$ (7%)	98	501, 684	$\tau_1=4.6$ (88%) $\tau_2=0.6$ (12%)

Como podemos observar en las *Tablas 18 y 19*, solo presentan emisión en disolución a temperatura ambiente los complejos **89-93**, **95-96** y **98** los cuales contienen la 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, la 2,9-di-*n*-butil-1,10-fenantrolina y la 2,9-difenil-1,10-fenantrolina como derivados de fenantrolina. Tal como se mencionó en la *Introducción* de este capítulo, la sustitución en las posiciones 2 y 9 de las fenantrolinas favorece una menor distorsión del estado excitado, evitando así la desactivación del exciplexo. Los tiempos de vida largos sugieren la implicación de un estado $^3\text{MLCT}$ en la luminiscencia de estos complejos. Los complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]^+$ que poseen las fenantrolinas 1,10-fenantrolina-5,6-diona (**71-76**) y 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (**83-88**) no muestran emisión a temperatura ambiente, al igual que los que posee las fenantrolinas sin sustituyentes (**77-82**). El complejo **97**, con

la 2,9-difenil-1,10-fenantrolina, no presenta emisión en disolución a temperatura ambiente ni a 77 K y el complejo **98**, con la misma fenantrolina, presenta una emisión muy débil en disolución a temperatura ambiente ($\Phi_{\text{lum}} = 0.01$, $\tau = 8 \mu\text{s}$). Por el contrario, los compuestos **95** y **96**, con la 2,9-dibutil-1,10-fenantrolina, presentan en disolución a temperatura ambiente elevados tiempos de vida de luminiscencia y rendimientos cuánticos de emisión (*Tabla 19*). El empleo de cadenas alquílicas largas en las posiciones 2 y 9 de la fenantrolina en estos complejos bloquean la geometría del estado fundamental, originando una intensa luminiscencia desde el estado excitado de menor energía $^3\text{MLCT}$. Concretamente, el compuesto **96**, con dos unidades de PPh_3 , presenta el mayor rendimiento cuántico de la serie ($\Phi_{\text{lum}} = 0.19$). Estos resultados sugieren que en los complejos que contienen fenantrolina, los factores estéricos resultan más determinantes en la eficiencia de la emisión que los electrónicos, como se recoge en los datos de la bibliografía anteriormente mencionados en la *Introducción* de este capítulo.

Por otro lado, en lo que se refiere al efecto de la modificación del ligando difosfina en las propiedades ópticas de los complejos **89-94**, que contienen la 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, se puede concluir que en los complejos **89-91**, con ligandos difosfina del tipo $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, existe una tendencia del máximo de emisión a desplazarse hacia el azul al aumentar la longitud de la cadena carbonada, desde $n=1$ hasta $n=3$ (*Figura 118*). Además, el rendimiento cuántico y el tiempo de vida de luminiscencia también aumentan con n . El complejo **91**, donde $n = 3$, muestra una fuerte emisión en comparación con el resto ($\Phi_{\text{lum}} = 0.175$, $\tau=10 \mu\text{s}$), posiblemente debido a la presencia de una especie dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{dppb})_2(\text{phen})_2]^{2+}$, fuertemente emisora.²⁶⁸ Por otro lado, aunque las constantes de velocidad radiativa (k_r) también aumentan con n (*Tabla 19*), la notable disminución de la constante de los procesos no radiativos (k_{nr}) parece ser la responsable de las propiedades luminiscentes de estos complejos. Como se ha mencionado en la *Introducción*, existe una estrecha relación entre el volumen de los ligandos alrededor del centro de Cu y la intensidad de la emisión. Cuanto mayor es el volumen de los ligandos, la distorsión en el estado excitado es menor, disminuyendo los procesos no radiativos. De acuerdo con esto,

²⁶⁸ Saito, K.; Arai, T.; Takahashi, N.; Tsukuda, T.; Tsubomura, T. *Dalton Trans.* **2004**, 4444-4448.

parece razonable que al aumentar el ángulo P-Cu-P en estos complejos se produzca una notable disminución de los procesos de desactivación no radiativos.

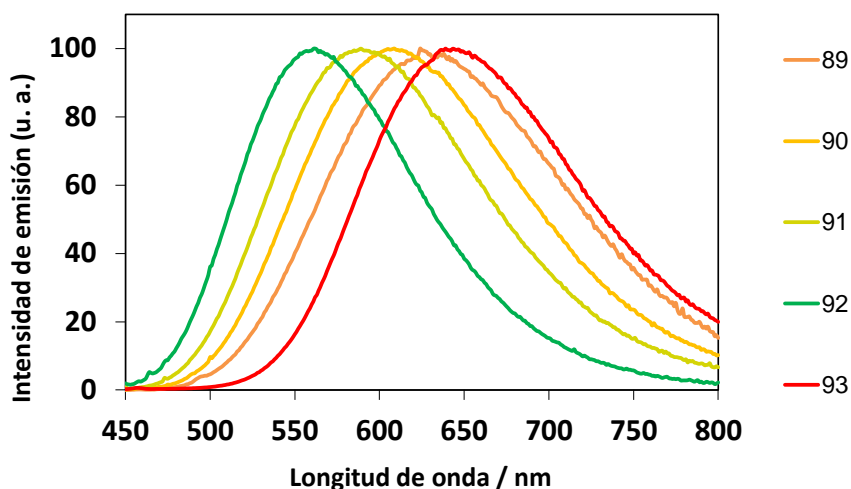


Figura 118. Espectros de emisión de los complejos **89-93**.

En el caso del compuesto **92**, con dos unidades de PPh_3 , observamos un desplazamiento del máximo de emisión hacia el azul en comparación con el resto de la serie ($\lambda_{\text{máx}} = 562 \text{ nm}$, *Figura 118*), presentando un elevado rendimiento cuántico de emisión ($\Phi_{\text{lum}} = 0.17$) y un tiempo de vida de luminiscencia largo ($\tau = 31 \mu\text{s}$). Sin embargo, la sustitución del ligando PPh_3 por BINAP (complejo **93**), a pesar de que ambas fosfinas tienen propiedades electrónicas similares, no produce una mejora en el comportamiento luminiscente, debido a que la menor rigidez de la geometría en el compuesto **93** permite un acceso más fácil a la quinta posición de coordinación para la desactivación del exciplexo, dando lugar a emisiones débiles y desplazadas hacia el rojo ($\lambda_{\text{máx}} = 639 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{lum}} = 0.05$, $\tau = 2 \mu\text{s}$) comparables a las de los complejos del tipo $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$.

El complejo **94**, con dppf como difosfina, no presenta emisión bajo ninguna de las condiciones experimentales estudiadas (*Tablas 19 y 20*), lo que sugiere que tras la excitación de la unidad de Cu tiene lugar una rápida transferencia de energía a

la unidad de Fe. Estos datos están de acuerdo con los estudios descritos en la bibliografía y publicados simultáneamente a la realización de este trabajo.²⁶⁹

La mayoría de los complejos muestran emisión a 77 K y en estado sólido (polvo) (*Tablas 19 y 20*). A 77 K se produce un desplazamiento del máximo de emisión hacia el azul para la mayoría de los complejos que emiten en disolución, un comportamiento usual de las bandas de emisión de transferencia de carga metal-ligando en un medio rígido, a diferencia del comportamiento de los complejos $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2]^+$, donde al disminuir la temperatura se produce un desplazamiento hacia el rojo y un descenso de la intensidad de la emisión, de acuerdo con el modelo de dos niveles comentado en la *Introducción* de este capítulo. Por el contrario, en estado sólido para la mayoría de estos complejos se produce un desplazamiento del máximo de emisión hacia el rojo, probablemente debido a la presencia de agregados, lo que también conduce a cinéticas de decaimiento multiexponenciales (*Tabla 20*).

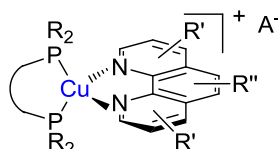
En conclusión, los complejos de Cu presentan una luminiscencia enormemente dependiente de factores estéricos, modulables no solo con el volumen estérico de los sustituyentes de los ligandos sino también con el ángulo P-Cu-P correspondiente a los ligandos bidentados. Sería deseable, por tanto, llevar a cabo un estudio con ligandos voluminosos funcionalizados capaces de proporcionar complejos rígidos de alta eficacia luminiscente, para poder realizar un estudio sistemático de la influencia de los factores electrónicos en las propiedades emisoras.

²⁶⁹ Armaroli, N; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Duhayon, C.; Dalavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 1032-1042.

CAPÍTULO II

CONCLUSIONES

Se han preparado una serie de complejos heterolépticos de Cu(I) con ligandos de tipo fenantrolina y fosfina y posteriormente se ha realizado el estudio de sus propiedades ópticas. Por un lado, se ha estudiado el efecto del ángulo de quelación de diferentes fosfinas y, por otro, el efecto de los sustituyentes de diferentes fenantrolinas.



De acuerdo con el comportamiento luminiscente de los complejos sintetizados, la sustitución en las posiciones 2 y 9 de las fenantrolinas favorece una menor distorsión del estado excitado, evitando así la desactivación mediante procesos no radiativos. Cabe destacar que en los ligandos fenantrolina, los factores estéricos son más determinantes en la eficacia de la emisión que los electrónicos.

Además, existe una estrecha relación entre el volumen de los ligandos alrededor del centro de Cu y la intensidad de la emisión. Cuanto mayor es ángulo P-Cu-P mayor es la disminución de los procesos de desactivación no radiativa, dando lugar a una mejora en las propiedades luminiscentes de estos complejos.

PARTE EXPERIMENTAL

Índice de contenidos

Métodos experimentales	237
CAPÍTULO I: Complejos multimetálicos luminiscentes de Pt(II), Au(III) e Ir(III)	240
1. Complejos dinucleares de Pt(II) con ligandos tridentados ciclometalados anclados sobre derivados rígidos de naftaleno y antraceno	240
1.1. Preparación del catalizador diclorobis(trifenilfosfina)paladio (II): Pd(PPh₃)₂Cl₂	240
1.2. Preparación de los complejos ciclometalados de Pt(II) 4a y 4b	240
2-(trimetilestannil)piridina (1)	240
6-bromo-2,2'-bipiridina (2)	241
6-fenil-2,2'-bipiridina (C [^] N [^] N) (3a)	241
6-(4- <i>terc</i> -butilfenil)-2,2'-bipiridina (^t BuC [^] N [^] N) (3b)	242
Pt(C [^] N [^] N)Cl (4a)	243
Pt(^t BuC [^] N [^] N)Cl (4b)	243
1.3. Preparación de los diinos derivados de antraceno 7 y 13	244
1,8-dicloroantraceno (5)	244
1,8-bis[(trimetilsilil)etnil]antraceno (6)	245
1,5-diyodoantraceno-9,10-diona (9)	246
1,5-aminoantraceno (10)	247
1,5-diyodoantraceno (11)	247
1,5-bis[(trimetilsilil)etnil]antraceno (12)	248
1,8-dietinilantraceno (7) y 1,5-dietinilnaftaleno (13)	249
1.4. Preparación de los diinos derivados de naftaleno 17 y 21	250
1,8-diyodonaftaleno (15) y 1,5-diyodonaftaleno (19)	250
1,8-bis[(trimetilsilil)etnil]naftaleno (16) y 1,5-bis[(trimetilsilil)etnil]naftaleno (20)	251
1,8-dietinilnaftaleno (17) y 1,5-dietinilnaftaleno (21)	252
1.5. Preparación de los complejos de Pt(II) 8a-b, 14a-b, 18a-b y 22a-b	253
1.5.1. Procedimiento general de síntesis de los complejos 8a-b, 14a-b, 18a-b y 22a-b	253

1.5.2. Datos experimentales de los complejos de Pt(II) 8a-b, 14a-b, 18a-b y 22a-b	254
1,8-[(C ⁿ N ⁿ N)PtC≡C] ₂ C ₁₄ H ₈ (8a)	254
1,8-[(^t BuC ⁿ N ⁿ N)PtC≡C] ₂ C ₁₄ H ₈ (8b)	254
1,5-[(C ⁿ N ⁿ N)PtC≡C] ₂ C ₁₄ H ₈ (14a)	255
1,5-[(^t BuC ⁿ N ⁿ N)PtC≡C] ₂ C ₁₄ H ₈ (14b)	255
1,8-[(C ⁿ N ⁿ N)PtC≡C] ₂ C ₁₀ H ₆ (18a)	256
1,8-[(^t BuC ⁿ N ⁿ N)PtC≡C] ₂ C ₁₀ H ₆ (18b)	256
1,5-[(C ⁿ N ⁿ N)PtC≡C] ₂ C ₁₀ H ₆ (22a)	256
1,5-[(^t BuC ⁿ N ⁿ N)PtC≡C] ₂ C ₁₀ H ₆ (22b)	257
2. Complejos mono- y dinucleares de Pt(II) y Au(III) con ligandos tridentados ciclometalados anclados sobre derivados rígidos de 4,5-dietinilxanteno	257
2.1. Preparación de los complejos ciclometalados de Pt(II) 24 y Au(III) 27	257
6-(4- <i>n</i> -butilfenil)-2,2'-bipiridina (ⁿ BuC ⁿ N ⁿ N) (23)	257
Pt(ⁿ BuC ⁿ N ⁿ N)Cl (24)	258
2,6-Bis(4- <i>n</i> -butilfenil)piridina (ⁿ BuC ⁿ N ⁿ C ⁿ Bu) (25)	259
Hg(ⁿ BuC ⁿ N ⁿ C ⁿ Bu)Cl (26)	259
Au(ⁿ BuC ⁿ N ⁿ C ⁿ Bu)Cl (27)	260
2.2. Preparación del diino derivado de xanteno 30	261
2,7-di- <i>terc</i> -butil-4,5-diiodo-9,9-dimetilxanteno (28)	261
2,7-di- <i>terc</i> -butil-4,5-bis((trimetilsilil)etinil)-9,9-dimetilxanteno (29)	262
2,7-di- <i>terc</i> -butil-4,5-dietinil-9,9-dimetilxanteno (30)	263
2.3. Preparación de los complejos mono- y dinucleares de Pt(II) y Au(III)	263
[(ⁿ BuC ⁿ N ⁿ N)PtC≡C]C ₂₅ H ₂₉ O (31)	263
[(ⁿ BuC ⁿ N ⁿ N)PtC≡C] ₂ C ₂₃ H ₂₈ O (32)	264
[(ⁿ BuC ⁿ N ⁿ C ⁿ Bu)AuC≡C]C ₂₅ H ₂₉ O (33)	265
[(ⁿ BuC ⁿ N ⁿ C ⁿ Bu)AuC≡C] ₂ C ₂₃ H ₂₈ O (34)	266
[(ⁿ BuC ⁿ N ⁿ C ⁿ Bu)AuC≡C][(ⁿ BuC ⁿ N ⁿ N)PtC≡C]C ₂₃ H ₂₈ O (35)	267
3. Complejo trimetálico de Pt(II), Au(III) e Ir(III) con ligandos ciclometalados y ligandos alquinilo como conectores	268
3.1. Preparación de los complejos mononucleares de Pt(II), Au(III) e Ir(III)	268

3.1.1. Preparación de los alquinos 40, 43 y 46	268
1,3-dibromo-5-iodobenceno (36)	268
((3,5-dibromofenil)etnil)triisopropilsilano (37)	269
4-(3-bromo-5-((triisopropilsilil)etnil)fenil)-2-metil-3-butin-2-ol (38)	269
2-metil-4-(3-((triisopropilsilil)etnil)-5-((trimetilsilil)etnil)fenil)-3-butin-2-ol (39)	270
((3-etnil-5-((triisopropilsilil)etnil)fenil)etnil)trimetilsilano (40)	271
$[(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}^n\text{Bu})\text{AuC}\equiv\text{C}]\text{C}_9\text{H}_{21}\text{Si}$ (42)	272
$(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}^n\text{Bu})\text{AuC}\equiv\text{CH}$ (43)	272
4-(3,5-dibromofenil)-2-metil-3-butin-2-ol (44)	273
4-(3,5-bis((triisopropilsilil)etnil)fenil)-2-metil-3-butin-2-ol (45)	274
((5-etnil-1,3-fenileno)bis(etino-2,1-diil))bis(triisopropilsilano) (46)	275
3.1.2. Preparación de los complejos mononucleares de Pt(II) 47 y Au(III) 48	275
$[(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{PtC}\equiv\text{C}]\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{Si}_2$ (47)	275
$[(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}^n\text{Bu})\text{AuC}\equiv\text{C}]\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{Si}_2$ (48)	276
3.1.3. Preparación de los complejos ciclometalados de Ir(III) 50, 51, 52	277
$[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Cl}]_2$ (49)	277
$(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (50)	278
$(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{acac})\text{I}$ (51)	279
$(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{acac})\text{Br}$ (52)	280
3.1.4. Preparación de los complejos mononucleares de Ir(III) 55 y 57	281
3-(4-yodofenil)pentano-2,4-diona (53)	281
3-(4-(feniletinil)fenil)pentano-2,4-diona (54)	282
$[(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{acac})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}]\text{C}_6\text{H}_5$ (55)	283
$[(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{acac})\text{C}_6\text{H}_4\text{I}]$ (56)	284
$[(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{acac})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}]\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{Si}_2$ (57)	285
3.2. Preparación de los complejos heterodinucleares de Pt(II), Au(III) e Ir(III)	286
3.2.1. Preparación del complejo heterodinuclear de Pt(II) y Au(III) 61	286
4,4'-(5-Bromo-1,3-fenileno)bis(2-metil-3-butin-2-ol) (58)	286
4,4'-(5-((Triisopropilsilil)etnil)-1,3-fenileno)bis(2-metil-3-butin-2-ol) (59)	287
((3,5-dietinilfenil)etnil)triisopropilsilano (41)	288
$[(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}^n\text{Bu})\text{AuC}\equiv\text{C}]\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{Si}$ (60)	288
$[(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}^n\text{Bu})\text{AuC}\equiv\text{C}][(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{PtC}\equiv\text{C}]\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{Si}$ (61)	289

3.2.2. Preparación del complejo heterodinuclear de Au(III) e Ir(III) 65	290
$[(C\wedge N)_2Ir(acac)C_6H_4C\equiv C]C_{10}H_5$ (63)	290
$[(^nBuC\wedge N\wedge C^nBu)AuC\equiv C]_2[(C\wedge N)_2Ir(acac)C_6H_4C\equiv C]C_6H_3$ (64)	292
$[(^nBuC\wedge N\wedge C^nBu)AuC\equiv C][(C\wedge N)_2Ir(acac)C_6H_4C\equiv C]C_8H_4$ (65)	293
3.2.3. Preparación del complejo heterodinuclear de Pt(II) e Ir(III) 66	294
$[(C\wedge N)_2Ir(acac)C_6H_4C\equiv C][(^nBuC\wedge N\wedge N)PtC\equiv C]C_{14}H_8$ (66)	294
3.3. Preparación del complejo trimetálico de Pt(II), Au(III) e Ir(III) 67	295
$[(^nBuC\wedge N\wedge C^nBu)AuC\equiv C][(C\wedge N)_2Ir(acac)C_6H_4C\equiv C][(^nBuC\wedge N\wedge N)PtC\equiv C]C_6H_3$ (67)	295
3.4. Preparación de los complejos dinucleares de Au(III) 62 y 68	297
$[(^nBuC\wedge N\wedge C^nBu)AuC\equiv C]_2C_{38}H_{48}Si_2$ (62)	297
$[(^nBuC\wedge N\wedge C^nBu)AuC\equiv C]_2C_{17}H_{24}Si$ (68)	298
 CAPÍTULO II: Complejos luminiscentes de Cu(I)	299
1. Preparación de las fenantrolinas 69 y 70	299
2,9-di- <i>n</i> -butil-1,10-fenantrolina (69)	299
2,9-di-fenil-1,10-fenantrolina (70)	300
2. Procedimiento general de síntesis de los complejos $[Cu(N\wedge N)(P\wedge P)]PF_6$	301
3. Datos experimentales de los complejos $[Cu(N\wedge N)(P\wedge P)]PF_6$	301
$[Cu(1,10-fenantrolina-5,6-diona)(dppe)]PF_6$ (71)	301
$[Cu(1,10-fenantrolina-5,6-diona)(dppp)]PF_6$ (72)	302
$[Cu(1,10-fenantrolina-5,6-diona)(dppb)]PF_6$ (73)	302
$[Cu(1,10-fenantrolina-5,6-diona)(PPh_3)_2]PF_6$ (74)	303
$[Cu(1,10-fenantrolina-5,6-diona)(BINAP)]PF_6$ (75)	303
$[Cu(1,10-fenantrolina-5,6-diona)(dppf)]PF_6$ (76)	304
$[Cu(1,10-fenantrolina)(dppe)]PF_6$ (77)	304
$[Cu(1,10-fenantrolina)(dppp)]PF_6$ (78)	304
$[Cu(1,10-fenantrolina)(dppb)]PF_6$ (79)	305
$[Cu(1,10-fenantrolina)(PPh_3)_2]PF_6$ (80)	305
$[Cu(1,10-fenantrolina)(BINAP)]PF_6$ (81)	306
$[Cu(1,10-fenantrolina)(dppf)]PF_6$ (82)	306
$[Cu(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppe)]PF_6$ (83)	307
$[Cu(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppp)]PF_6$ (84)	307
$[Cu(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppb)]PF_6$ (85)	308

[Cu(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(PPh ₃) ₂](PF ₆) (86)	308
[Cu(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(BINAP)](PF ₆) (87)	308
[Cu(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppf)](PF ₆) (88)	309
[Cu(2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppe)](PF ₆) (89)	310
[Cu(2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppp)](PF ₆) (90)	310
[Cu(2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppb)](PF ₆) (91)	310
[Cu(2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(PPh ₃)](PF ₆) (92)	311
[Cu(2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(BINAP)](PF ₆) (93)	311
[Cu(2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppf)](PF ₆) (94)	312
[Cu(2,9-di- <i>n</i> -butil-1,10-fenantrolina)(dppb)](PF ₆) (95)	312
[Cu(2,9-di- <i>n</i> -butil-1,10-fenantrolina)(PPh ₃) ₂](PF ₆) (96)	312
[Cu(2,9-di-fenil-1,10-fenantrolina)(dppb)](PF ₆) (97)	313
[Cu(2,9-di-fenil-1,10-fenantrolina)(PPh ₃) ₂](PF ₆) (98)	313

Métodos experimentales

Al comienzo de cada apartado de esta sección se indicará la procedencia de algunos de los reactivos comerciales usados menos habitualmente, que se han utilizado sin previa purificación.

Los disolventes anhidros utilizados en las reacciones bajo argón se secaron y almacenaron sobre tamiz molecular de 3 o 4 Å. Previamente, el tamiz molecular se activó por acción de microondas y posterior secado a presión reducida, este proceso se repitió tres veces. Así, los disolventes se almacenaron sobre el tamiz activado y bajo atmósfera de argón durante varios días antes de su utilización

El seguimiento de las reacciones se ha efectuado por cromatografía en capa fina utilizando cromatofolios de gel de sílice (Merck, TLC Silica gel 60 F₂₅₄) de 0.2 mm de espesor y de alúmina (Merk, TLC óxido de aluminio 150 F₂₅₄, neutra). El revelado de las placas se ha llevado a cabo bajo una lámpara de luz ultravioleta de 254/365 nm y/o utilizando un revelador químico adecuado como el ácido fosfomolibdico y/o sulfato de cerio.

La separación y purificación de los productos obtenidos se ha llevado a cabo mediante cromatografía a presión utilizando gel de sílice (Carlo Erba reagents-SDS S. A., Chromatogel 60 ACC, 40-60 µm), alúmina (Aldrich, Aluminum oxide activated, neutral, Brockmann I) o Florisil® (Aldrich, 60-100 mesh). Los eluyentes se indican en cada caso y las proporciones se refieren a la relación volumen-volumen.

Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN (desacoplado de ¹H) se realizaron a temperatura ambiente en los espectrómetros Bruker AC-300 (300 y 75 MHz, respectivamente) en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad Autónoma de Madrid y Bruker AMX-500 (500 y 125 MHz, respectivamente) en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid. El disolvente empleado se indica en cada caso, utilizando la señal del mismo como señal de calibrado. Las constantes de acoplamiento (*J*) se muestran en Hz y los desplazamientos químicos (δ) en ppm. La multiplicidad de las señales se indica haciendo uso de las siguientes abreviaturas: s (singlete), d (doblete), t (triplete), c (cuadruplete), m (multiplete). Cuando la señal es ancha se indica con la letra “brs”. En

^{13}C -RMN el grado de sustitución de los carbonos se realiza siguiendo la secuencia de pulsos DEPT-135.

Los análisis de espectrometría de masas se han realizado en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid. Los espectros de masas se han registrado en un espectrómetro VG AutoSpec (Waters) para las técnicas de impacto electrónico (IE) y bombardeo de átomos rápidos (FAB), en un QSTAR (Applied Biosystems) para Electrospray (ESI) y en un ULTRAFLEX III (MALDI-TOF) (Bruker) para desorción/ionización por láser asistida por matriz (MALDI).

Los puntos de fusión se han determinado usando un equipo Stuart en tubos capilares abiertos.

Los espectros de infrarrojo (IR) se han registrado en un espectrofotómetro Bruker Vector 22, empleando muestras sólidas (pastillas de KBr).

El estudio fotofísico de los diferentes complejos se realizó en el laboratorio del Prof. J. A. Gareth Williams en el Departamento de Química de la Universidad de Durham. Los espectros de absorción se han realizado en un espectrómetro XS Bio Tek Instruments, utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm de ancho. Los espectros de luminiscencia en disolución se han registrado usando un espectrofluorímetro Jobin Yvon FluoroMax-2, equipado con un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R928. Los espectros mostrados se corrigieron para la longitud de onda dependiente del detector y los máximos de emisión citados se refieren a valores corregidos. El espectro de emisión del compuesto **32** a temperatura ambiente, supera el rango del R928, por lo que el espectro de dicho compuesto se registró usando como detector un fotodiodo de silicio. Para las medidas de luminiscencia se han utilizado cubetas de cuarzo de 1 cm de ancho modificadas con un vidrio adecuado para permitir la conexión a una línea de alto vacío. La degasificación se realizó mediante un mínimo de tres ciclos de congelación-vacío-descongelación a través de la conexión a una línea de alto vacío, alcanzando una presión a $77\text{ K} < 10^{-2}\text{ mbar}$, controlada usando un equipo Pirani. Los

rendimientos cuánticos de luminiscencia fueron determinados usando como estándar una disolución acuosa del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ($\Phi = 0.028$).²⁷⁶

Los tiempos de vida de luminiscencia de los complejos se midieron por recuento de fotones individuales correlacionados temporalmente (*time-correlated single photon counting, TCSPC*), después de la excitación a 374 nm con un láser de diodo pulsado EPL-375. La emisión de la luz se detectó a 90 ° usando un Peltier-cooled R928 PMT después del paso a través del monocromador. La incertidumbre estimada en los citados tiempos de vida es del $\pm 10 \%$ o inferior. Los tiempos de vida de los complejos ciclometalados de Au(III) a 77 K se determinaron por escalado multicanal, usando el mismo detector, tras la excitación con una lámpara de xenón pulsado.

Las medidas en estado sólido (polvo) se realizaron bajo la supervisión del Dr. Lars-Olof Palsson en el Departamento de Química de la Universidad de Durham. Los datos fueron recogidos en un microscopio de epifluorescencia Leica 135 Axiovert, utilizando como fuente de excitación un láser de 355 nm Q-switched Nd:YAG (Elforlight UVFQ-100-1-Y-355). Los tiempos de vida se registraron utilizando una puerta de adquisición constante de tiempo con 16 tiempos de retardo (delay times) diferentes entre la excitación y la detección.

Los estudios de voltametría se han realizado en un equipo AUTOLAB, PGSTAT30, GPES Manager. Como electrodo de trabajo y contraelectrodo se ha empleado un electrodo de platino, y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgNO₃ en CH₃CN. Como referencia interna adicional se ha empleado ferroceno. Los potenciales obtenidos se expresan en voltios (V) vs el par redox Fc⁺/Fc. Como electrolito soporte se ha utilizado una disolución 0.10 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) en DMF anhidra y desoxigenada. Para realizar las medidas de los productos se ha preparado una disolución 10⁻³M del producto a medir en la disolución del electrolito soporte. Las medidas se han realizado bajo atmósfera inerte.

²⁷⁶ Nakamaru, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 2697-2705.

CAPÍTULO I: Complejos multimetálicos luminiscentes de Pt(II), Au(III) e Ir(III)

1. Complejos dinucleares de Pt(II) con ligandos tridentados ciclometalados anclados sobre derivados rígidos de naftaleno y antraceno

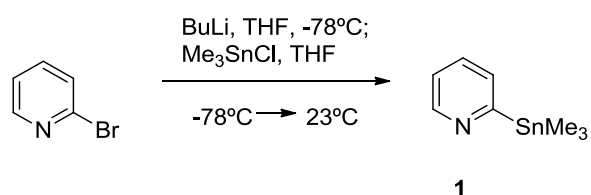
Para la preparación de los productos de partida se han utilizado los siguientes reactivos comerciales: 1,8-diaminonaftaleno (Aldrich), 1,5-diaminonaftaleno (Fluka), 1,8-dicloroantraquinona (Aldrich), 1,5-diaminoantraquinona (Aldrich), 2-bromopiridina (Aldrich), 2,6-dibromopiridina (Fluka), ácido fenilborónico (Fluka), ácido 4-*terc*-butilfenilborónico (Aldrich), trimetilsililacetileno (Aldrich), K₂PtCl₄ (Alfa Aesar).

1.1. Preparación del catalizador diclorobis(trifenilfosfina)paladio (II): Pd(PPh₃)₂Cl₂

Siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía,²⁷⁷ se prepara una suspensión de PdCl₂ (0.3 g, 1.69 mmol) y LiCl (0.14 g, 3.38 mmol) en MeOH anhidro (5 ml) y se agita a reflujo durante una hora. A continuación se añade la PPh₃ (0.89 g, 3.38 mmol) y se agita a reflujo hasta que se forma un sólido amarillo insoluble. El crudo de reacción se enfría a temperatura ambiente y el sólido amarillo se filtra a vacío, se lava con Et₂O y se seca a presión reducida. El complejo se obtiene como un sólido amarillo (1.1 g, 93 %).

1.2. Preparación de los complejos ciclometalados de Pt(II) 4a y 4b

2-(trimetilestannil)piridina (1)

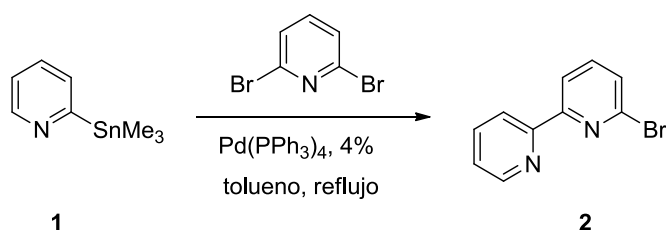


Una disolución de 2-bromopiridina (4.53 mL, 47.5 mmol) en THF anhidro (100 mL) se enfría a -78 °C bajo argón y seguidamente se le añade gota a gota una disolución 2.5 M de *n*-Buli (21.5 mL, 53.7 mmol). Una vez terminada la adición, la mezcla se mantiene bajo agitación a -78 °C durante 1.5 h y a continuación se le añade una disolución de

²⁷⁷ Oskooie, H. A.; Heravi, M. M.; Behbahani, F. K. *Molecules* **2007**, *12*, 1438-1446.

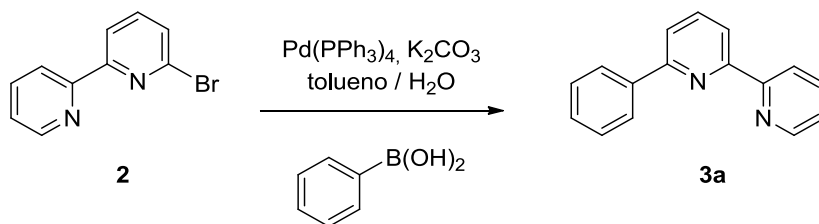
cloruro de trimetilestaño (11.359 g, 57 mmol) en 50 mL de THF. Una vez terminada la adición se deja alcanzar la temperatura ambiente y se mantiene bajo agitación durante la noche. Se añade una disolución de NH_4Cl hasta alcanzar pH 8 y a continuación se separan las fases. La fase acuosa se extrae con Et_2O y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente una mezcla de hexano- Et_2O (20:1), obteniéndose **1**²⁷⁸ (6.857 g, 60 %) como un aceite incoloro. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 8.74 (ddd, $J = 4.9, 1.8, 1.1$ Hz, 1H), 7.61-7.37 (m, 2H), 7.20-7.03 (m, 1H), 0.35 (s, 9H).

6-bromo-2,2'-bipiridina (**2**)



Una disolución compuesta por 2,6-dibromopiridina (2.262 g, 9.55 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (420 mg, 0.04 mmol), **1** (2.20 g, 9.09 mmol) y 30 mL de tolueno se calienta a reflujo bajo argón durante una noche. Se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla de hexano- Et_2O (5:1), obteniéndose **2**²⁷⁹ (1.368 g, 64 %) como un sólido blanco. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 8.65 (ddd, $J = 4.8, 1.8, 0.9$ Hz, 1H), 8.43-8.34 (m, 2H), 7.80 (td, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1H), 7.65 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.47 (dd, $J = 7.8, 0.9$ Hz, 1H), 7.31 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.2$ Hz, 1H).

6-fenil-2,2'-bipiridina (**3a**)

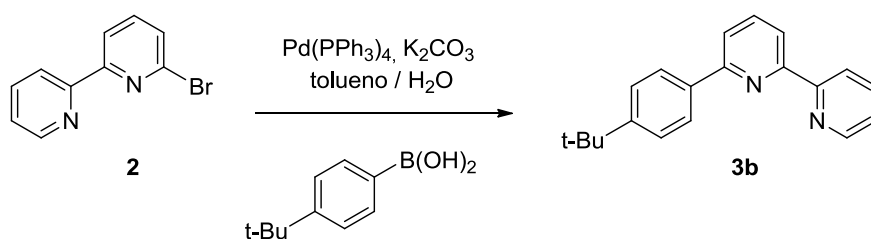


²⁷⁸ Brotschi, C.; Mathis, G.; Leumann, C. J. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1911-1923.

²⁷⁹ Gaballah, S. T.; Kerr, C. E.; Eaton, B. E.; Netzel, T. L. *Nucleosides, Nucleotides & Nuc. Acids* **2002**, *21*, 547-560.

A una mezcla formada por **2** (4.140 g, 17.6 mmol), ácido fenilborónico (2.150 g, 17.6 mmol) y $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (610.13 mg, 0.528 mmol) se le añade 175 mL de tolueno y una disolución acuosa de K_2CO_3 (88 mL, 103 g, 8.5 M). A continuación, la mezcla se calienta a reflujo durante una noche. La fase acuosa se extrae con CH_2Cl_2 (3 x 50 mL) y se combinan los extractos orgánicos para lavarlos con H_2O hasta pH 7. La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla de hexano-AcOEt (5:1). El producto obtenido se recrystaliza en hexano obteniéndose **3a**²⁸⁰ (1.761 g, 43 %) como un sólido blanco. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 8.74-8.68 (m, 1H), 8.65 (dt, J = 8.0, 1.0 Hz, 1H), 8.38 (dd, J = 7.8, 0.9 Hz, 1H), 8.19-8.12 (m, 2H), 7.90 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.85 (td, J = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 7.78 (dd, J = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 7.56-7.40 (m, 3H), 7.33 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 1H).

6-(4-*tert*-butilfenil)-2,2'-bipiridina (**3b**)



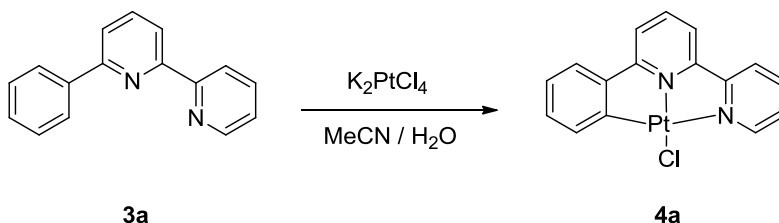
A una mezcla formada por **2** (1.500 g, 6.38 mmol), ácido 4-*tert*-butilfenilborónico (1.136 g, 6.38 mmol) y $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (221 mg, 0.191 mmol) se le añade 64 mL de tolueno y una disolución acuosa de K_2CO_3 (31 mL, 37 g, 8.5 M). A continuación, la mezcla se calienta a reflujo durante una noche. La fase acuosa se extrae con CH_2Cl_2 (3 x 20 mL) y se combinan los extractos orgánicos para lavarlos con H_2O hasta pH 7. La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla de hexano-AcOEt (10:1). El producto obtenido se recrystaliza en pentano obteniéndose **3b**²⁸¹ (897 mg, 49 %) como un sólido blanco. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 8.71-8.68 (m, 1H), 8.64 (dt, J = 8.0, 0.9 Hz, 1H), 8.35 (dd, J = 7.9, 0.9 Hz, 1H), 8.11-8.06 (m, 2H), 7.90-7.81 (m, 2H), 7.55 (dd, J = 7.9, 0.9 Hz,

²⁸⁰ Constable, E. C.; Hannon, M. J. *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 211, 101-110.

²⁸¹ Young, K. J. H.; Yousufuddin, M.; Ess, G. H.; Periana, R. A. *Organometallics* **2009**, 28, 5621-5626.

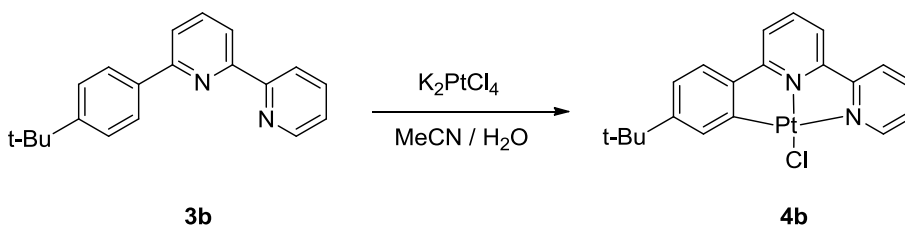
1H), 7.56-7.51 (m, 2H), 7.34-7.29 (m, 1H), 1.38 (s, 9H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 156.7 (C), 156.6 (C), 155.8 (C), 152.4 (C), 149.2 (CH), 137.8 (CH), 137.0 (CH), 136.9 (C), 126.9 (2CH), 125.9 (2CH), 123.9 (CH), 121.5 (CH), 120.3 (CH), 119.2 (CH), 34.9 (C), 31.5 (3CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₂₀H₂₁N₂ [M+H]⁺ 289.1691; encontrada 289.1699.

Pt(C[^]N[^]N[^])Cl (4a)



El compuesto **4a** se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía.¹⁵⁹ A una disolución de K₂[PtCl₄] (3.059 g, 7.38 mmol) en 150 mL de H₂O se le añade una disolución de **3a** (1.8 g, 7.75 mmol) en 150 mL de MeCN. La mezcla se calienta a reflujo durante 3 días. Se elimina el MeCN a presión reducida y a continuación se filtra el sólido. Posteriormente se lava con H₂O, una mezcla H₂O-EtOH (5:1) y Et₂O. El producto obtenido se seca a presión reducida obteniéndose **4a** (2.698 g, 79 %) como un sólido naranja. ¹H-RMN (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.89 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 8.48 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.33 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.12 (m, 2H), 7.91 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.59 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.12 (m, 2H). ¹³C-RMN (75 MHz, DMSO-*d*₆, DEPT-135) δ 165.18 (C), 156.63 (C), 154.22 (C), 148.04 (CH), 146.84 (C), 142.43 (C), 140.42 (CH), 139.52 (CH), 134.19 (CH), 130.21 (CH), 128.17 (CH), 124.80 (CH), 123.82 (CH), 123.81 (CH), 119.42 (CH), 119.29 (CH).

Pt(^tBuC[^]N[^]N[^])Cl (4b)

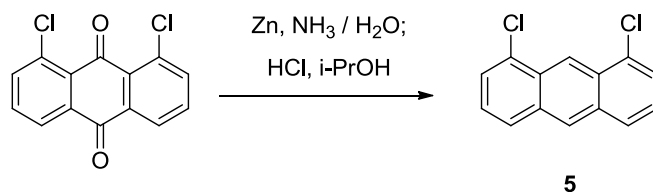


¹⁵⁹ Constable, E. C.; Henney, R. P. G.; Leese, T. A.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 443-449.

El compuesto **4b** se preparó mediante una modificación del procedimiento descrito en la bibliografía.¹⁵⁹ A una disolución de $K_2[PtCl_4]$ (1.368 g, 3.30 mmol) en 70 mL de H_2O se le añade una disolución de **3b** (1 g, 3.47 mmol) en 70 mL de MeCN. La mezcla se calienta a reflujo durante 3 días. Se elimina el MeCN a presión reducida y a continuación se filtra el sólido. Se lava con H_2O , una mezcla H_2O -EtOH (5:1) y Et_2O . El producto obtenido se seca a presión reducida obteniéndose **4b** (2.698 g, 79 %) como un sólido naranja. 1H -RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.96 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 7.96 (td, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.75 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.67 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.56-7.48 (m, 1H), 7.43 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.30 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.21-7.07 (m, 2H), 1.37 (s, 9H). ^{13}C -RMN (125 MHz, $CDCl_3$, DEPT-135) δ 166.9 (C), 157.4 (C), 154.8 (C), 154.4 (C), 149.0 (CH), 143.8 (C), 142.2 (C), 139.1 (CH), 138.3 (CH), 132.2 (CH), 127.2 (CH), 124.3 (CH), 122.5 (CH), 121.3 (CH), 118.4 (CH), 117.5 (CH), 35.4 (C), 31.5 (3CH₃). HRMS ESI: Calculada para $C_{20}H_{20}N_2ClPt$ $[M+H]^+$ 517.0936; encontrada 517.0923.

1.3. Preparación de los diinos derivados de antraceno 7 y 13

1,8-dicloroantraceno (5)



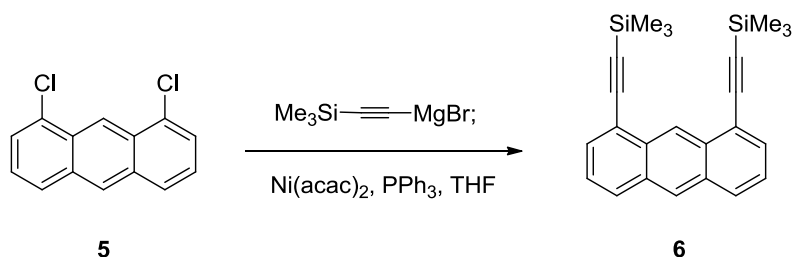
La 1,8-dicloroantraceno (**5**) se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía y sus datos espectroscópicos coinciden con los descritos para el mismo.²⁸² Se prepara una mezcla compuesta por la 1,8-dicloroantraquinona (5 g, 18 mmol), 60 mL de una disolución acuosa al 30 % de NH_3 y 45 mL de H_2O . La mezcla resultante se pone en un baño de hielo y a continuación se le añade poco a poco Zn en polvo (25 g, 381 mmol) bajo agitación durante 15 min. Una vez añadido todo el Zn, se deja la mezcla a temperatura ambiente durante 15 min y posteriormente se calienta a 75 °C durante 5 h (se observa la aparición de un sólido blanco y un cambio de la disolución de rojo a marrón claro). Tras este tiempo, se deja reposar a temperatura ambiente y se

¹⁵⁹ Constable, E. C.; Henney, R. P. G.; Leese, T. A.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 443-449.

²⁸² House, H. O.; Koepsell, D.; Jaeger, W. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1167-1173.

filtra el sólido (exceso de Zn). A continuación se extrae tanto la disolución acuosa como el sólido con CH_2Cl_2 caliente varias veces. Posteriormente se combinan los extractos orgánicos y se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido amarillo pálido (4.5 g). El sólido obtenido se suspende en una mezcla compuesta por 28 mL de una disolución acuosa al 36 % de HCl y 220 mL de 2-propanol y se calienta a reflujo durante 3 h. Tras este tiempo, se observa la precipitación de un sólido amarillo que posteriormente se filtra a presión reducida y se deja secar al aire durante 3 días, lo que proporciona el compuesto **5** (2.47g, 56 %). ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 9.27 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 7.95 (d, $J = 8.6$, 2H), 7.64 (dd, $J = 7.1$, 0.8 Hz, 2H), 7.42 (dd, $J = 8.6$, 7.3 Hz, 2H).

1,8-bis[(trimetilsilil)etnil]antraceno (**6**)

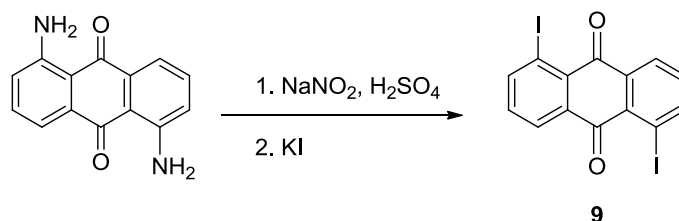


El 1,8-bis[(trimetilsilil)etnil]antraceno (**6**) se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía y sus datos espectroscópicos coinciden con los descritos para el mismo.²⁸³ A una disolución de **5** (2.0 g, 8 mmol), Ni(acac)_2 (14 mg), PPh_3 (53 mg) y 50 mL de THF se le añade una disolución de bromuro de ((trimetilsilil)etnil)magnesio [preparada previamente a partir de una disolución de trimetilsililacetileno (4.6 mL, 32.5 mmol) en 100 mL de THF a la cual se adiciona a 0 °C bromuro de etinilmagnesio (10 mL, 3 M en Et_2O , 30 mmol). A continuación, se deja la mezcla a temperatura ambiente y se mantiene a dicha temperatura durante 45 min]. La mezcla se calienta a reflujo durante 3 días. Se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo obtenido se diluye en Et_2O (30 mL) y H_2O (30 mL). Se separan las fases, se extrae la fase acuosa con Et_2O (3 x 20 mL) y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando

²⁸³ Katz, H. E. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179-2183.

hexano como eluyente, obteniéndose **6** (2.03 g, 68 %) como un sólido amarillo pálido. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 9.32 (s, 1H), 8.42 (s, 1H), 7.98 (d, $J = 8.5$, 2H), 7.79 (dd, $J = 7.0$, 0.9 Hz, 2H), 7.42 (dd, $J = 8.3$, 6.9 Hz, 2H), 0.38 (s, 18H).

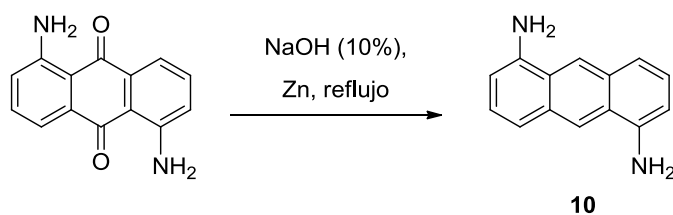
1,5-diyodoantraceno-9,10-diona (**9**)



El 1,5-diyodoantraceno-9,10-diona (**9**) se preparó de manera similar al procedimiento descrito en la bibliografía.²⁸⁴ A una mezcla formada por la 1,5-diaminoantraquinona (5 g, 21 mmol) en 20 mL de H_2SO_4 concentrado frío se le añade NaNO_2 (4 g, 58 mmol) lentamente durante 30 min. La mezcla marrón resultante se mantiene bajo agitación durante 3h. Seguidamente la mezcla se añade sobre 250 mL de H_2O y se mantiene bajo agitación durante 30 min. Una vez pasado este tiempo, el sólido púrpura formado se filtra a presión reducida. Por un lado, al filtrado obtenido se le añade KI (5 g, 30 mmol) (la mezcla burbujea y se vuelve de color negro) y se mantiene bajo agitación durante 3h. Posteriormente, se le añade NaHSO_3 en cantidad suficiente para que el color de la mezcla cambie de negro a marrón. El sólido obtenido se filtra a presión reducida y se lava con H_2O hasta pH neutro, obteniéndose **9** (0.790 g) como un sólido naranja. Por otro lado, el sólido púrpura obtenido anteriormente se suspende en 250 mL de H_2O durante 15 min y se filtra a presión reducida. Al filtrado obtenido se le añade KI (5g, 30 mmol) lentamente. La disolución burbujea vigorosamente y se forma un precipitado marrón verdoso que posteriormente se filtra a presión reducida, se lava con H_2O y se seca al aire, obteniéndose **9** (7.31 g). Rendimiento total de **9**: 8.1 g, 90 %. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.40 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 7.41 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H).

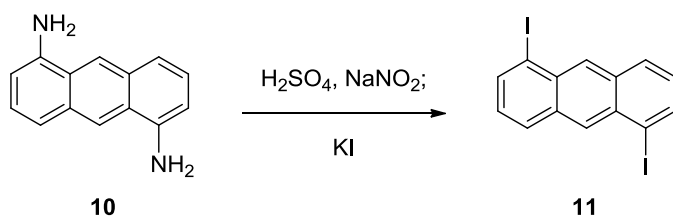
²⁸⁴ Kendall, J. K.; Shechter, H. J. *Org. Chem.* **2001**, 66, 6643-6649.

1,5-aminoantraceno (**10**)



El 1,5-aminoantraceno (**10**) se preparó de manera similar al procedimiento descrito en la bibliografía y sus datos espectroscópicos coinciden con los descritos para el mismo.²⁸⁴ Una mezcla formada por la 1,5-diaminoantraquinona (6 g, 25.2 mmol), Zn (4.5 g) y 90 mL de una disolución acuosa al 10 % de NaOH se calienta hasta alcanzar los 90 °C. Una vez que se alcanzada dicha temperatura, se adiciona 4.5 g de Zn y se mantiene la mezcla a 90 °C durante 30 min. Tras este tiempo, se adicionan otros 4.5 g de Zn y se mantiene la mezcla a 90 °C durante 72 h. El sólido formado se filtra a presión reducida y en caliente, se lava con H₂O y se deja secar al aire. A continuación, se extrae el sólido a reflujo en un extractor soxhlet utilizando diclorometano como disolvente hasta que el Zn se queda sin color. Los extractos de diclorometano se evaporan a presión reducida obteniéndose **10** (4.20 g, 80 %) como un sólido marrón. El compuesto obtenido se usa para la próxima reacción sin previa purificación. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8.35 (s, 2H), 7.51 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.27 (dd, *J* = 8.2, 7.2 Hz, 2H señal parcialmente solapada con la señal de CHCl₃), 6.75 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.29 (brs, 4H).

1,5-diyodoantraceno (**11**)

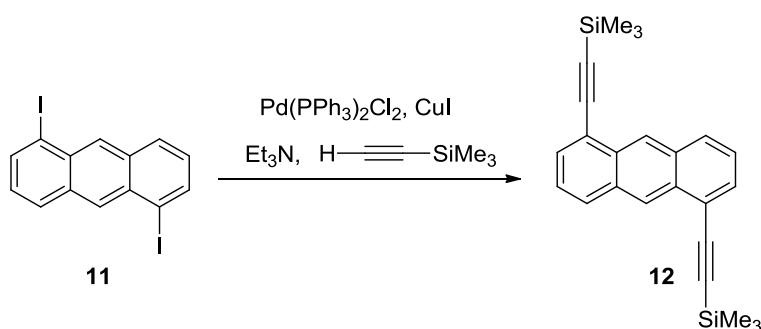


El 1,5-diyodoantraceno (**11**) se preparó de manera similar al procedimiento descrito en la bibliografía y sus datos espectroscópicos coinciden con los descritos para el mismo.²⁸⁴ A una disolución de **10** (0.42 mg, 2.00 mmol), H₂SO₄ (0.56 mL) y una mezcla de agua-hielo (12 mL) se le añade lentamente una disolución de NaNO₂ (0.730 mg,

²⁸⁴ Kendall, J. K.; Shechter, H. J. *Org. Chem.* **2001**, 66, 6643-6649.

10.6 mmol) en agua-hielo (5.6 mL). Seguidamente se añade una disolución de KI (2.70 g, 16.3 mmol) en agua-hielo (12 mL) que da lugar a una mezcla de color rojo (la mezcla burbujea, se desprende N_2). Posteriormente se mantiene la mezcla bajo agitación y a temperatura ambiente hasta que cesa el burbujeo (2 h). A continuación, se añade *m*- $Na_2S_2O_5$ (0.9 g) y se mantiene bajo agitación y a temperatura ambiente durante 1 h. El sólido obtenido se filtra a presión reducida y se lava con H_2O hasta pH neutro. El crudo obtenido se seca al aire y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando hexano como eluyente, obteniéndose **11** (158 mg, 18 %) como un sólido marrón. 1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.62 (s, 2H), 8.14 (dd, J = 7.1, 2.0 Hz, 2H), 8.10 (dd, J = 8.4, 7.2 Hz, 2H), 7.21 (dd, J = 8.6, 7.2 Hz, 2H señal parcialmente solapada con la señal de $CHCl_3$).

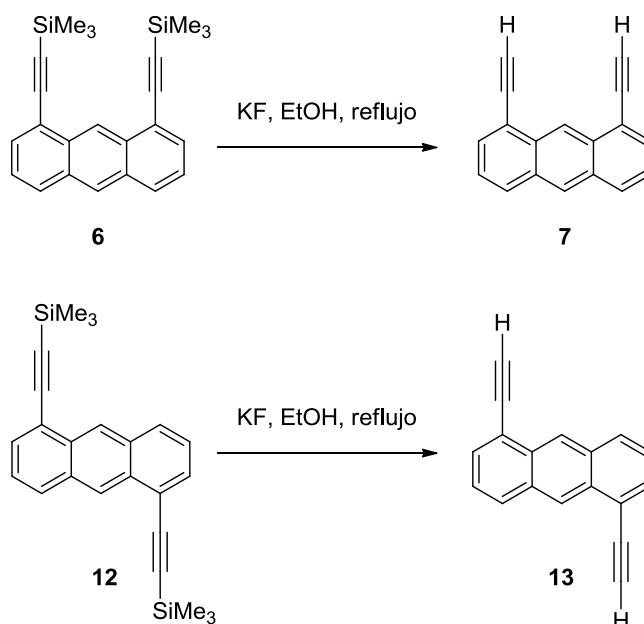
1,5-bis[(trimetilsilil)etnil]antraceno (**12**)



En un matraz seco se introduce $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (104 mg, 0.148 mmol), CuI (28 mg, 0.147 mmol) y **11** (282 mg, 0.66 mmol). Después de purgar el sistema con argón, se le añade Et_3N (2.80 mL) y trimetilsililacetileno (161 mg, 1.64 mmol). La mezcla se calienta a 60 °C durante 24 h y posteriormente se concentra a presión reducida. El crudo de reacción se diluye con Et_2O (20 mL) y H_2O (20 mL) y se separan las fases. Se extrae la fase acuosa con Et_2O (3 x 15 mL) y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre $MgSO_4$ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando hexano como eluyente, lo que proporciona **12**²⁸⁵ (198 mg, 81 %) como un sólido amarillo pálido. 1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.88 (s, 2H), 8.06 (dd, J = 8.4, 0.9 Hz, 2H), 7.74 (dd, J = 6.9, 1.1 Hz, 2H), 7.43 (dd, J = 8.5, 7.0 Hz, 2H), 0.38 (s, 18H).

²⁸⁵ Ou, Y-P.; Jiang, C.; Wu, D.; Xia, J.; Yin, J.; Jin, S.; Yu, G-A.; Liu, S. H. *Organometallics* **2011**, *30*, 5763-5770.

1,8-dietinilantraceno (**7**) y 1,5-dietinilnaftaleno (**13**)



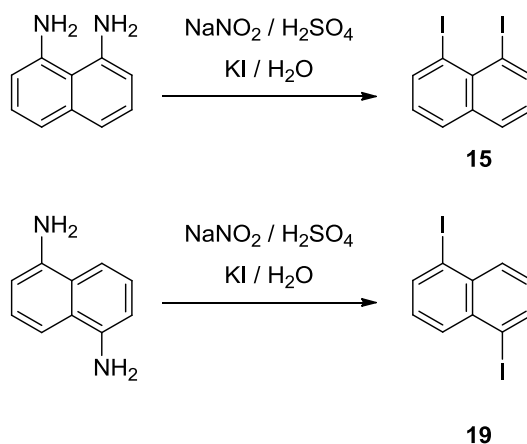
El 1,8-dietinilantraceno (**7**) y el 1,5-dietinilnaftaleno (**13**) se prepararon de la misma forma a partir de **6** y **12**, respectivamente, de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía.²⁸³ Una mezcla de **6** (1.14 g, 3.07 mmol), 560 mg de KF en 45 mL de EtOH se calienta a reflujo bajo atmósfera inerte durante 3 h. A continuación, se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo se diluye con 70 mL de H₂O y 50 mL de tolueno. Se extrae la fase acuosa con tolueno (2 x 25 mL) y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando hexano como eluyente. De esta forma se obtuvieron **7**²⁸³ (67 %) y **13**²⁸⁵ (87 %) como sólidos amarillos pálidos. **7**: ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 9.44 (s, 1H), 8.46 (s, 1H), 8.03 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.79 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.45 (dd, *J* = 8.6, 7.0 Hz, 2H), 3.61 (s, 2H). **13**: ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8.93 (s, 2H), 8.10 (dd, *J* = 8.5, 0.80 Hz, 2H), 7.79 (dd, *J* = 6.9, 1.0 Hz, 2H), 7.46 (dd, *J* = 8.6, 6.9 Hz, 2H), 3.60 (s, 2H).

²⁸³ Katz, H. E. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179-2183.

²⁸⁵ Ou, Y-P.; Jiang, C.; Wu, D.; Xia, J.; Yin, J.; Jin, S.; Yu, G-A.; Liu, S. H. *Organometallics* **2011**, *30*, 5763-5770.

1.4. Preparación de los diinos derivados de naftaleno 17 y 21

1,8-diyodonaftaleno (15) y 1,5-diyodonaftaleno (19)

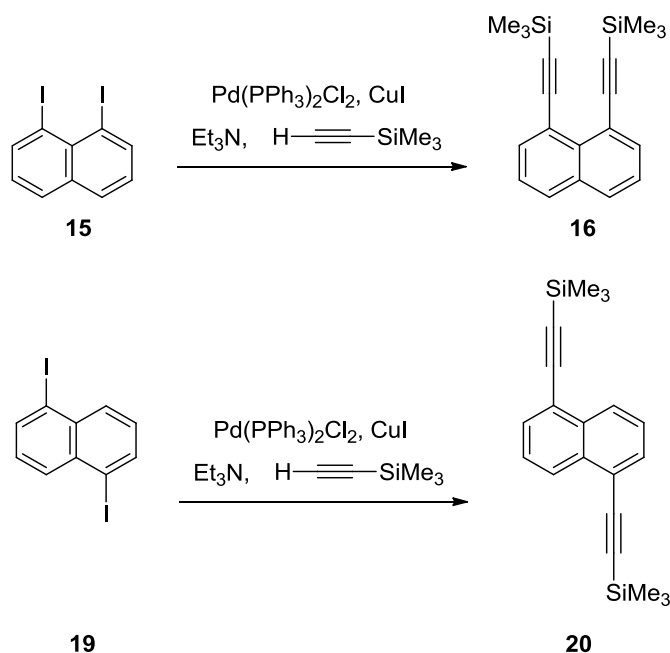


El 1,8-diyodonaftaleno (**15**) y el 1,5-diyodonaftaleno (**19**) se prepararon de la misma forma a partir de la 1,8-diaminonaftaleno y la 1,5-diaminonaftaleno, respectivamente, siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.²⁸⁶ A una disolución de nitrito sódico (0.5 g, 7.24 mmol) y ácido sulfúrico concentrado (4,5 mL) enfriada a 0 °C se le añade gota a gota una disolución de 1,8-diaminonaftaleno o 1,5-diaminonaftaleno (0.5 g, 3.16 mmol) en ácido acético glacial (4,5 mL). La mezcla se mantiene 15 min bajo agitación y posteriormente se vierte sobre hielo (4.5 g). La mezcla resultante se añade sobre una disolución de KI (3.2 g, 19.4 mmol) en agua (17 mL) y se deja bajo agitación y a temperatura ambiente durante 12 h. El sólido obtenido se filtra en una placa porosa, se deja secar al aire y se extrae con Et_2O . Se combinan los extractos de Et_2O y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando una mezcla hexano- CH_2Cl_2 (10:1) como eluyente. Este procedimiento suministra **15**²⁸⁷ (76 %) y **19**²⁸⁶ (52 %) como sólidos marrones. **15**: ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 8.40 (dd, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 2H), 7.84 (dd, $J = 8.3, 1.2$ Hz, 2H), 7.07 (dd, $J = 8.1, 7.5$ Hz, 2H). **19**: ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 8.11 (m, 4H), δ 7.26 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H señal parcialmente solapada con la señal de CHCl_3).

²⁸⁶ Rodríguez, J. G.; Tejedor, J. L. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7631-7640.

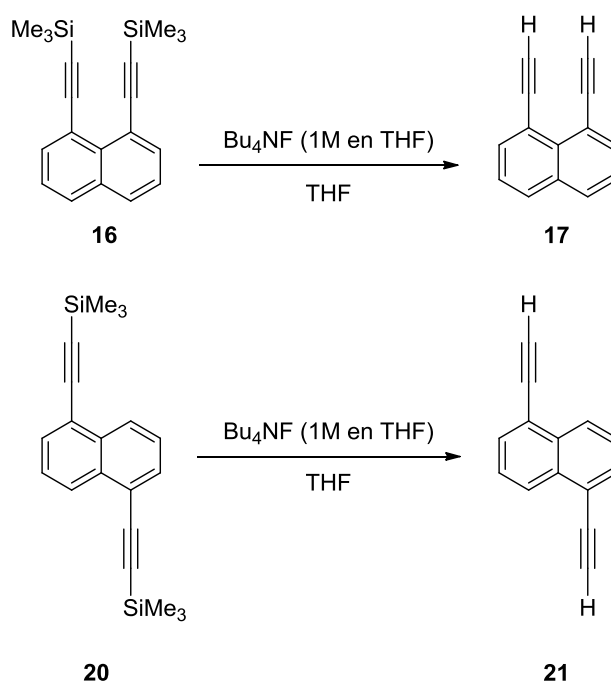
²⁸⁷ House, H. O.; Koepsell, D. G.; Campbell, W. J. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1003-1011.

1,8-bis[(trimetilsilil)etnil]naftaleno (16) y 1,5-bis[(trimetilsilil)etnil]naftaleno (20)



El 1,8-bis[(trimetilsilil)etnil]naftaleno (**16**) y el 1,5-bis[(trimetilsilil)etnil]naftaleno (**20**) se prepararon de la misma forma a partir de **15** y **19**, respectivamente. En un matraz seco se introduce $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (231mg, 0.32 mmol), CuI (62 mg, 0.33 mmol,) y **15** o **19** (630 mg, 1,66 mmol). Después de purgar el sistema con argón, se le añade Et_3N (5.9 mL) y trimetilsililacetileno (489 mg, 4.98 mmol). La mezcla se calienta a 60 °C durante 24 h y posteriormente se concentra a presión reducida. El crudo de reacción se diluye con Et_2O (20 mL) y H_2O (20 mL) y se separan las fases. Se extrae la fase acuosa con Et_2O (3 x 15 mL) y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante una cromatografía en columna de gel de sílice empleando hexano como eluyente. Así se obtiene finalmente **16**²⁸⁸ (67 %) como un aceite marrón y **20** (75 %) como un sólido amarillo pálido. **16**: $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.88-7.78 (m, 4H), 7.42 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 0.32 (s, 18H). **20**: P. f.: 94-96 °C. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.33 (dd, $J = 7.8, 0.8$ Hz, 2H), 7.73 (dd, $J = 7.1, 1.1$ Hz, 2H), 7.50 (dd, $J = 8.3, 7.1$ Hz, 2H), 0.33 (s, 18H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ 133.28 (C), 131.50 (CH), 127.38 (CH), 126.18 (CH), 121.34 (C), 102.98 (C), 100.04 (C), 0.23 (CH_3). HRMS EI: Calculada para $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Si}_2$ $[\text{M}]^+$ 320.1417; encontrada 320.1411.

²⁸⁸ Cobas, A.; Guitián, E.; Castedo, L. J. *Org. Chem.* **1997**, 62, 4896-4897.

1,8-dietinilnaftaleno (17) y 1,5-dietinilnaftaleno (21)

El 1,8-dietinilnaftaleno (**17**) y el 1,5-dietinilnaftaleno (**21**) se prepararon de la misma forma a partir de **16** y **20**, respectivamente. A una disolución de **16** o **20** (390 mg, 1.22 mmol) en THF (10 mL) se le añade una disolución 1 M de Bu₄NF (3.7 mL, 3.65 mmol) en THF y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 3.5 h. A continuación, se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo obtenido se diluye con Et₂O (20 mL) y H₂O (20 mL). Se separan las fases, se extrae la fase acuosa con Et₂O (3 x 15 mL) y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando hexano como eluyente. De esta forma se obtienen **17**²⁸⁸ (51 %) y **21**²⁸⁶ (80 %) como sólidos marrones. **17**: ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.87-7.76 (m, 4H), 7.46-7.38 (dd, *J* = 8.1, 7.3 Hz, 2H), 3.44 (s, 2H). **21**: ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8.40 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.78 (dd, *J* = 7.2, 1.1 Hz, 2H), 7.53 (dd, *J* = 8.3, 7.2 Hz, 2H), 3.49 (s, 2H).

²⁸⁶ Rodríguez, J. G.; Tejedor, J. L. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7631-7640.

²⁸⁸ Cobas, A.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4896-4897.

1.5. Preparación de los complejos de Pt(II) **8a-b**, **14a-b**, **18a-b** y **22a-b**

1.5.1. Procedimiento general de síntesis de los complejos **8a-b**, **14a-b**, **18a-b** y **22a-b**

Los complejos ciclometalados de Pt(II) derivados de dietinilantraceno y dietinilnaftaleno se prepararon de manera similar al procedimiento descrito en la bibliografía.⁶¹ En un matraz seco de 25 mL se introduce el complejo [Pt(RC^{^N^N})Cl] (0.205 mmol), R'C≡CH (0.1 mmol), Et₃N (0.6 mL) y CuI (5 % mol). Después de purgar el sistema con argón se añade CH₂Cl₂ anhidro (6 mL). La mezcla se mantiene bajo argón a temperatura ambiente y en ausencia de luz durante el tiempo indicado en cada caso. Se elimina el disolvente del crudo de reacción y se lleva a sequedad. Dada la baja solubilidad que presentan todos los complejos, no fue posible su purificación mediante cromatografía en columna ya que estos quedaban extremadamente retenidos tanto en columnas de gel de sílice como de alúmina. Ante este comportamiento se llevó a cabo el siguiente método de purificación: el crudo de reacción se suspende en 25 mL de una disolución acuosa al 5 % de KCN (con el fin de eliminar los restos de Cu(I)) y posteriormente se filtra a presión reducida en un embudo Büchner. Seguidamente, se lava con 25 mL de H₂O, 30 mL de EtOH y 50 mL de una mezcla de Et₂O-CH₂Cl₂ (1:1). Finalmente, el sólido obtenido se seca a presión reducida.

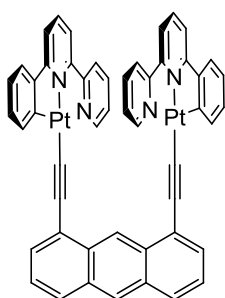
Todos los complejos bimetálicos (**8a-b**, **14a-b**, **18a-b** y **22a-b**) muestran una solubilidad muy baja en todos los disolventes ensayados (Et₂O, CH₂Cl₂, acetona, H₂O, tolueno, THF, DMF, DMSO, CHCl₃, hexano, AcOEt, MeOH, EtOH, MeCN, CCl₄), por lo que no ha sido posible obtener sus correspondientes espectros de ¹³C-RMN. Dichos complejos se han caracterizado mediante ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆), P. f., espectroscopia UV-Visible e IR y espectrometría de masas (FAB y ESI). Los derivados que contienen *t*-Bu (**14b** y **22b**) se obtienen como una mezcla, que no fue posible separar, de los estereoisómeros resultantes de la diferente disposición relativa de los grupos *t*-Bu, como se puede observar en sus espectros de ¹H-RMN. Los espectros ¹H-RMN se han registrado en un equipo Bruker AMX-500 (500 MHz, DMSO-*d*₆) durante un tiempo de adquisición de una noche. Por otro lado, se ha registrado el espectro de ¹H-RMN de una muestra del DMSO-*d*₆ empleado para los compuestos en las mismas

⁶¹ Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N.; Lee, S.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971.

condiciones que estos (500 MHz, 12 h de adquisición), observándose, en todo el espectro, señales no propias del disolvente deuterado. En particular, en la zona aromática cabe destacar dos singletes anchos a δ 7.19 ppm y a δ 6.65 ppm. Debido a la baja solubilidad de los compuestos estas señales procedentes del DMSO- d_6 empleado también se observan en los espectros ^1H -RMN de dichos complejos.

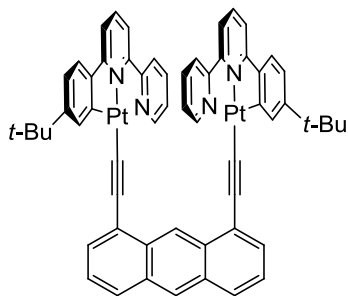
1.5.2. Datos experimentales de los complejos de Pt(II) 8a-b, 14a-b, 18a-b y 22a-b

1,8-[(C[^]N[^]N)PtC \equiv C] $_2$ C₁₄H₈ (8a)



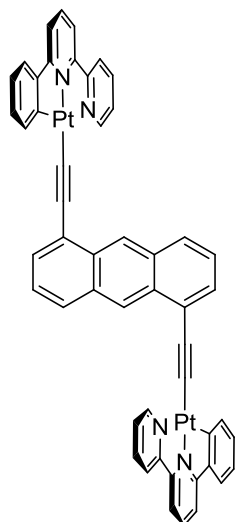
Tiempo de reacción: 48 h. Sólido marrón oscuro (67 %). Se descompone por encima de 310 °C. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2090 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{C})$. ^1H -RMN (500 MHz, DMSO- d_6) δ 10.30 (s, 1H), 9.11 (s, 2H), 8.55 (s, 1H), 7.92 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.87 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.76-7.69 (m, 2H), 7.64-7.57 (m, 4H), 7.51-7.39 (m, 10H), 7.34-7.27 (m, 2H), 7.04-6.95 (m, 4H). HRMS ESI: Calculada para C₅₀H₃₀N₄Pt₂ [M]⁺ 1076.1741; encontrada 1076.1774.

1,8-[(^tBuC[^]N[^]N)PtC \equiv C] $_2$ C₁₄H₈ (8b)



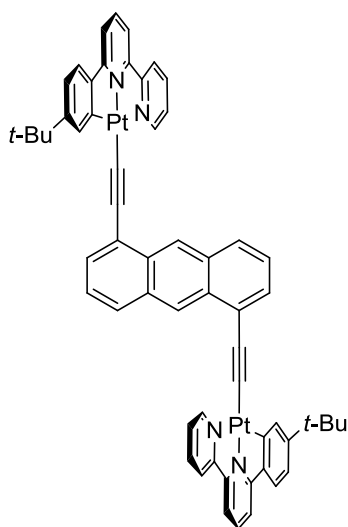
Tiempo de reacción: 24 h. Sólido naranja (72 %). Se descompone por encima de 320 °C. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2085 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{C})$. ^1H -RMN (500 MHz, DMSO- d_6) δ 10.30 (s, 1H), 9.14 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 8.54 (s, 1H), 7.91 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.85 (t, J = 8.3 Hz, 2H), 7.75-7.70 (m, 4H), 7.64 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.50-7.44 (m, 4H), 7.40 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.32-7.22 (m, 4H), 7.05 (dd, J = 8.2, 1.8 Hz, 2H), 1.31 (s, 18H, *t*-Bu). HRMS FAB: Calculada para C₅₈H₄₆N₄Pt₂ [M]⁺ 1186.2976; encontrada 1186.2964.

1,5-[(C[^]N[^]N)PtC≡C]₂C₁₄H₈ (14a)

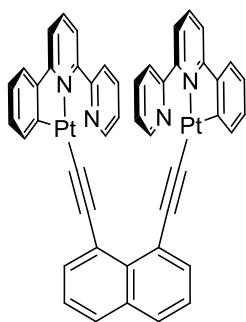


Tiempo de reacción: 24 h. Sólido marrón anaranjado (88 %). Se descompone por encima de 340 °C. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2082 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{C})$. ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.27-9.24 (m, 2H), 9.22 (s, 2H), 9.58 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.40 (dt, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 2H), 8.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.19 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.08 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.03 (dd, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 2H), 7.95-7.90 (m, 4H), 7.72 (dd, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 2H), 7.65 (dd, *J* = 6.8, 0.8 Hz, 2H), 7.49 (dd, *J* = 8.4, 6.8 Hz, 2H), 7.21 (dd, *J* = 7.2, 1.2 Hz, 2H), 7.13 (dd, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 2H). HRMS ESI: Calculada para C₅₀H₃₀N₄NaPt₂ [M+Na]⁺ 1099.1647; encontrada 1099.1658.

1,5-[(^tBuC[^]N[^]N)PtC≡C]₂C₁₄H₈ (14b)

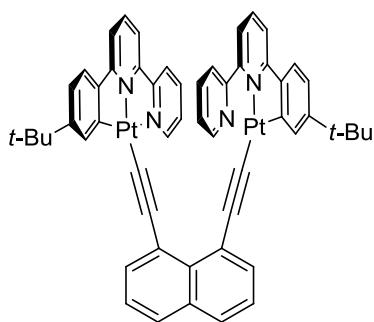


Tiempo de reacción: 24 h. Sólido marrón (78 %). Se descompone por encima de 340 °C. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2085 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{C})$. En el espectro de ¹H-RMN se observa una mezcla compleja de diastereoisómeros lo que ha impedido la caracterización de los productos mediante esta técnica. HRMS MALDI: Calculada para C₅₈H₄₆N₄Pt₂ [M]⁺ 1186.2972; encontrada 1186.3000.

1,8-[(C[^]N[^]N)PtC≡C]₂C₁₀H₆ (18a)

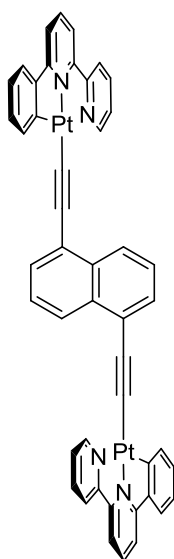
Tiempo de reacción: 48 h. Sólido marrón (75 %). Se descompone por encima de 230 °C. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2090 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{C})$. ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.29-9.24 (m, 2H), 7.86 (dt, *J* = 7.7, 1.0 Hz, 2H), 7.67 (t, *J* = 9.0 Hz, 4H), 7.63 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 7.54 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.50-7.45 (m, 4H), 7.36-7.30 (m, 4H), 7.13-7.09 (m, 2H), 6.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.86 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H). HRMS MALDI:

Calculada para C₄₆H₂₈N₄Pt₂ [M]⁺ 1024.1563; encontrada 1024.1587.

1,8-[(^tBuC[^]N[^]N)PtC≡C]₂C₁₀H₆ (18b)

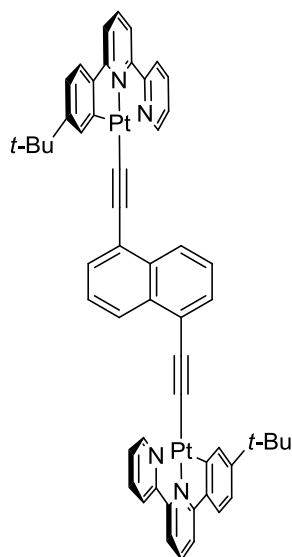
Tiempo de reacción: 72 h. Sólido marrón (50 %). Se descompone por encima de 250 °C. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2092 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{C})$. ¹H-RMN (500 MHz, DMSO- *d*₆) δ 9.33 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 7.86 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.82 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 7.71-7.62 (m, 8H), 7.57 (dd, *J* = 7.1, 1.1 Hz, 2H), 7.41-7.33 (m, 6H), 7.04 (dd, *J* = 8.1,

2.1 Hz, 2H), 7.00-6.96 (m, 2H), 1.34 (s, 18H, *t*-Bu). HRMS FAB: Calculada para C₅₄H₄₄N₄Pt₂ [M]⁺ 1136.2821; encontrada 1136.2819.

1,5-[(C[^]N[^]N)PtC≡C]₂C₁₀H₆ (22a)

Tiempo de reacción: 18 h. Sólido naranja (91 %). Se descompone por encima de 340 °C. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2086 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{C})$. ¹H-RMN (500 MHz, DMSO- *d*₆) δ 9.18 (d, *J* = 5.24 Hz, 2H), 8.55 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.48 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.38 (dt, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 8.27 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.17 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.05 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.94-7.89 (m, 4H), 7.68 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 2H), 7.62 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.51 (dd, *J* = 8.2, 7.2 Hz, 2H), 7.16 (dt, *J* = 7.2, 1.4 Hz, 2H), 7.10 (dt, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 2H). HRMS MALDI: Calculada para C₄₆H₂₈N₄Pt₂ [M]⁺ 1024.1563; encontrada 1024.1573.

1,5-[(^tBuC[^]N[^]N)PtC≡C]₂C₁₀H₆ (22b)



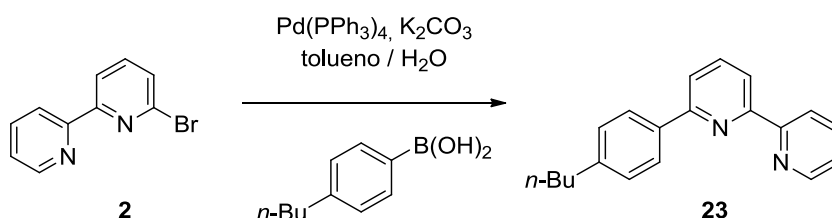
Tiempo de reacción: 32 h. Sólido marrón-rojizo (58 %). Se descompone por encima de 350 °C. IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2086 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{C})$. En el espectro de ¹H-RMN se observa una mezcla compleja de diastereoisómeros lo que ha impedido la caracterización de los productos mediante esta técnica. HRMS FAB: Calculada para C₅₄H₄₄N₄Pt₂ [M]⁺ 1136.2821; encontrada 1136.2826.

2. Complejos mono- y dinucleares de Pt(II) y Au(III) con ligandos tridentados ciclometalados anclados sobre derivados rígidos de 4,5-dietinilxanteno

Para la preparación de los productos de partida se han utilizado los siguientes reactivos comerciales: 2,7-di-*terc*-butil-4,5-dibromo-9,9-dimetilxanteno (Aldrich), trimetilsililacetileno (Aldrich), 2,6-dibromopiridina (Fluka), ácido 4-*n*-butilfenilborónico (Aldrich), 2-bromopiridina (Aldrich), KAuCl₄·*n*H₂O (Strem Chemicals), K₂PtCl₄ (Alfa Aesar).

2.1. Preparación de los complejos ciclometalados de Pt(II) 24 y Au(III) 27

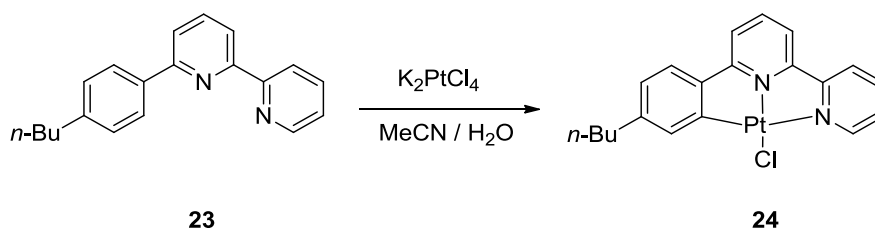
6-(4-*n*-butilfenil)-2,2'-bipiridina (ⁿBuC[^]N[^]N) (23)



A una mezcla formada por **2** (0.890 g, 3.79 mmol), ácido 4-*n*-butilfenilborónico (0.675 g, 3.79 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (77 mg, 0.11 mmol) se le añade 40 mL de tolueno y una disolución acuosa de K₂CO₃ (19 mL, 8.5 M). A continuación, la mezcla se agita y se calienta a reflujo durante 20 h. La fase acuosa se extrae con CH₂Cl₂ y se combinan los

extractos orgánicos para lavarlos con H₂O hasta pH 7. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla de hexano-Et₂O (20:1), obteniéndose 1.010 g de un aceite incoloro que contiene **23** (0.925 g, 85 %) y el compuesto **2** (0.085 g) (cantidades calculadas mediante ¹H-RMN). Se aisló una muestra analítica pura del compuesto **23** para su completa caracterización. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8.73-8.60 (m, 2H), 8.35 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.06 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.92-7.80 (m, 2H), 7.75 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.37-7.28 (m, 3H), 2.69 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.73-1.58 (m, 2H), 1.48-1.31 (m, 2H), 0.95 (t, *J* = 7.32 Hz, 3H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 156.7 (C), 156.6 (C), 155.8 (C), 149.2 (CH), 144.2 (C), 137.8 (CH), 137.1 (C), 137.0 (CH), 129.0 (CH), 127.0 (CH), 123.8 (CH), 121.4 (CH), 120.2 (CH), 119.1 (CH), 35.6 (CH₂), 33.7 (CH₂), 22.5 (CH₂), 14.1 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₂₀H₂₁N₂ [M+H]⁺ 289.1692; encontrada 289.1699.

Pt(^{*n*}BuC^{N^N})Cl (**24**)

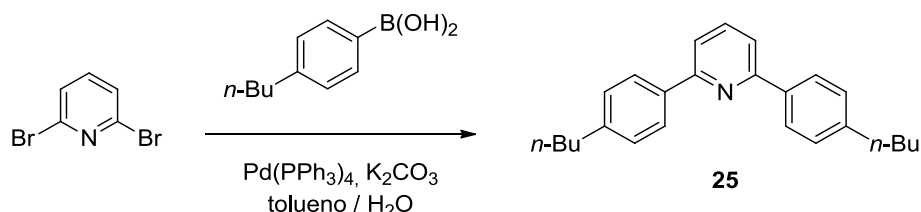


El compuesto **24** se preparó mediante una modificación del procedimiento descrito en la bibliografía.¹⁵⁹ A una disolución de K₂[PtCl₄] (1.251 g, 3.02 mmol) en 65 mL de H₂O se le añade una disolución de **23** (0.914 g, 3.17 mmol) en 65 mL de MeCN. La mezcla se agita y calienta a reflujo durante 3 días. Se elimina el MeCN a presión reducida y a continuación se filtra el sólido. Se lava con H₂O, una mezcla H₂O-EtOH (5:1) y Et₂O. El producto obtenido se seca a presión reducida obteniéndose **24** (1.496 g, 96 %) como un sólido naranja. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8.96 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 7.96 (t, 8.0 Hz, 1H), 7.82 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.68 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.61-7.38 (m, 3H), 7.31 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.88 (dd, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 2.61 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.72-1.57 (m, 2H), 1.48-1.32 (m, 2H), 0.95 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃,

¹⁵⁹ Constable, E. C.; Henney, R. P. G.; Leese, T. A.; Tocher, D. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 443-449.

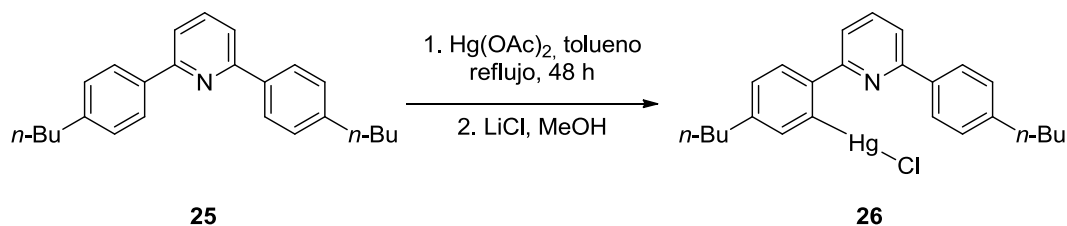
DEPT-135) δ 166.9 (C), 157.4 (C), 154.4 (C), 148.9 (CH), 147.0 (C), 144.0 (C), 142.4 (C), 139.1 (CH), 138.3 (CH), 135.4 (CH), 127.2 (CH), 124.5 (CH), 124.4 (CH), 122.6 (CH), 118.3 (CH), 117.6 (CH), 36.4 (CH₂), 33.9 (CH₂), 22.8 (CH₂), 14.2 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₂₀H₁₉N₂NaClPt [M+Na]⁺ 540.0786; encontrada 540.0776.

2,6-Bis(4-*n*-butilfenil)piridina (^{*n*}BuC^NC^{*n*}Bu) (25)



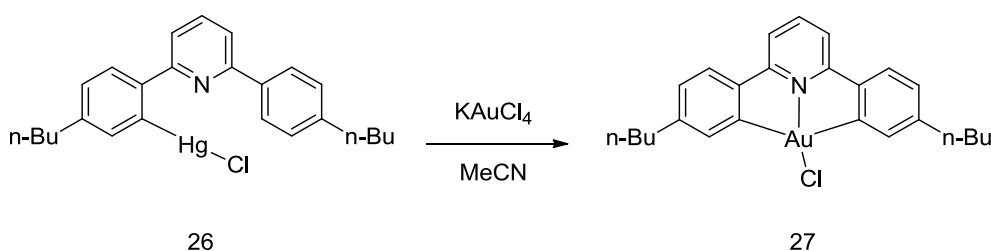
A una mezcla formada por la 2,6-dibromopiridina (0.550 g, 2.34 mmol), ácido 4-*n*-butilfenilborónico (1.0 g, 5.62 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (81 mg, 0.07 mmol) se le añade 50 mL de tolueno y una disolución acuosa de K₂CO₃ (25 mL, 8.5 M). A continuación, la mezcla se agita y se calienta a reflujo durante 18 h. La fase acuosa se extrae con CH₂Cl₂ y se combinan los extractos orgánicos para lavarlos con H₂O hasta pH 7. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla de hexano-Et₂O (30:1), obteniéndose **25** (0.760 g, 95 %) como un sólido blanco. P. f.: 85-86 °C. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8.06 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.77 (dd, *J* = 8.4, 1.4 Hz, 1 H), 7.64 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 2.68 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.71-1.59 (m, 4H), 1.46-1.32 (m, 4H), 0.95 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 157.0 (C), 144.1 (C), 137.4 (C), 137.3 (C), 128.9 (CH), 128.9 (CH), 127.1 (CH), 118.2 (CH), 35.6 (CH₂), 33.8 (CH₂), 22.5 (CH₂), 14.1 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₂₅H₃₀N [M+H]⁺ 344.2377; encontrada 344.2372.

Hg(^{*n*}BuC^NC^{*n*}Bu)Cl (26)



El compuesto **26** se preparó mediante una modificación del procedimiento descrito en la bibliografía.²¹⁰ A una mezcla formada por **25** (0.750 g, 2.18 mmol) y acetato de mercurio (II) (0.696 g, 2.18 mmol) en 14 mL de etanol absoluto se agita y se calienta a reflujo durante 24 h. Tras este tiempo, se adiciona de nuevo acetato de mercurio (II) (0.696 g, 2.18 mmol) en etanol absoluto (5 mL) y se mantiene la mezcla a reflujo durante 48 h. A continuación, se añade una disolución de LiCl (0.185 g, 4.367 mmol) en MeOH (9 mL) y se mantiene la mezcla a reflujo durante 15 min. La mezcla se diluye con H₂O destilada (30 mL) y AcOEt (30 mL). La fase acuosa se extrae con AcOEt (5 x 30 mL) y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla de hexano-AcOEt (6:1), obteniéndose **26** (1.027 g, 81 %) como un sólido blanco. P. f.: 100-102 °C. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.90-7.80 (m, 4H), 7.73 (dd, *J* = 7.9, 0.9 Hz, 1H), 7.67 (dd, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 1H), 7.36 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.25 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 2H), 2.75-2.63 (m, 4H), 1.74-1.59 (m, 4H), 1.47-1.33 (m, 4H), 0.96 (dt, *J* = 7.3, 1.7 Hz, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 158.3 (C), 157.7 (C), 148.8 (C), 144.7 (C), 144.5 (C), 140.9 (C), 138.4 (CH), 138.0 (CH), 136.0 (C), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 120.6 (CH), 119.4 (CH), 35.6 (CH₂), 35.5 (CH₂), 33.7 (CH₂), 33.6 (CH₂), 22.5 (CH₂), 22.4 (CH₂), 14.2 (CH₂), 14.1 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₂₅H₂₈ClHgN [M]⁺ 579.1679; encontrada 579.1658.

Au(^{*n*}BuC^NC^{*n*}Bu)Cl (**27**)



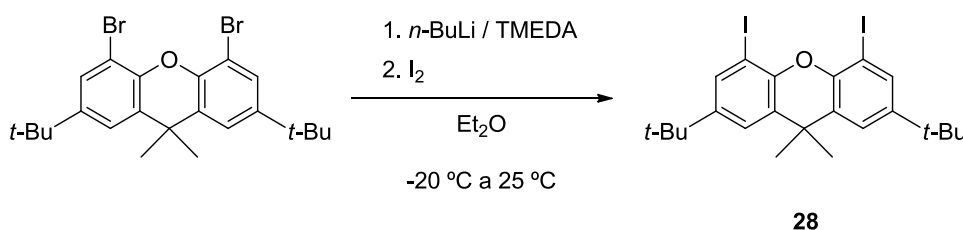
El compuesto **27** se preparó mediante una modificación del procedimiento descrito en la bibliografía.²¹⁰ Una mezcla compuesta por **26** (2.0 g, 3.46 mmol), K[AuCl₄]·nH₂O (1.570 g, 4.152 mmol) y MeCN (200 mL) se calienta a reflujo durante 24 h. Tras este

²¹⁰ Wong, K. M.-C.; Hung, L.-L.; Lam, W. H.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4350-4365.

tiempo, se observa la precipitación de un sólido amarillo que se filtra y se seca a presión reducida, obteniéndose **27** (1.132 g, 57 %) como un sólido amarillo claro. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.77 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 1.3 Hz, 2H), 7.37 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.01 (dd, J = 7.9, 1.3 Hz, 2H), 2.63 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 1.71-1.56 (m, 4H), 1.46-1.31 (m, 4H), 0.95 (t, J = 7.2 Hz, 6H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ 170.6 (C), 165.2 (C), 147.9 (C), 145.2 (C), 142.7 (CH), 134.0 (CH), 127.4 (CH), 125.2 (CH), 116.2 (CH), 36.5 (CH_2), 33.7 (CH_2), 22.7 (CH_2), 14.2 (CH_3). HRMS ESI: Calculada para $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{NClAu}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 574.1575; encontrada 574.1570.

2.2. Preparación del diino derivado de xanteno 30

2,7-di-*tert*-butil-4,5-diiodo-9,9-dimetilxanteno (**28**)

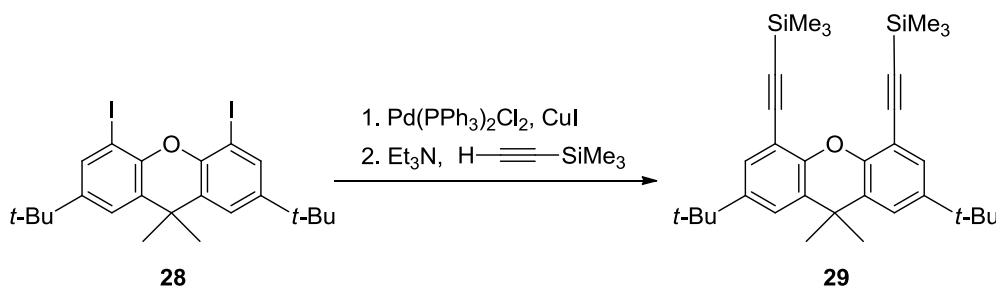


El 2,7-di-*tert*-butil-4,5-diiodo-9,9-dimetilxanteno (**28**) se preparó de acuerdo con procedimiento descrito en la bibliografía.²⁸⁹ En un matraz seco se introduce el 2,7-di-*tert*-butil-4,5-dibromo-9,9-dimetilxanteno comercial (2 g, 4.16 mmol), se purga el sistema con argón y se añade Et_2O (40 mL). A continuación, se enfría la mezcla a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y se añade por cánula una disolución previamente preparada [en un matraz seco se añade 20 mL de Et_2O , 1.6 mL de TMEDA y se deja 5 min bajo argón y agitación. Posteriormente, se añade 8 mL de $n\text{-BuLi}$ (2.4 M en hexano) y se enfría la disolución a $-78\text{ }^\circ\text{C}$]. Una vez terminada la adición, se sube la temperatura a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantiene bajo agitación durante 3 h. Se añade una disolución compuesta por I_2 (3.171 g, 12.49 mmol) y 20 mL de Et_2O y una vez terminada la adición dejamos que la mezcla alcance la temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, la mezcla se mantiene bajo agitación durante una noche. Se añade una disolución saturada de NH_4Cl hasta pH 8 y se separan las fases. La fase acuosa se extrae con CH_2Cl_2 (3 x 30 mL) y se juntan los extractos orgánicos. La fase orgánica se lava con una disolución saturada de NaHSO_3 , H_2O , y una disolución saturada de NaCl . Se seca sobre MgSO_4

²⁸⁹ Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2533-2537

anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose **28** (2.184 g, 91 %) como un sólido blanco. El compuesto obtenido se usa para la próxima reacción sin previa purificación. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.70 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 1.60 (s, 6H), 1.32 (s, 18H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ 148.35 (C), 148.12 (C), 134.89 (CH), 130.76, 122.88 (CH), 84.34 (C), 35.85 (C), 34.61 (C), 32.11 (CH_3), 31.57 (CH_3).

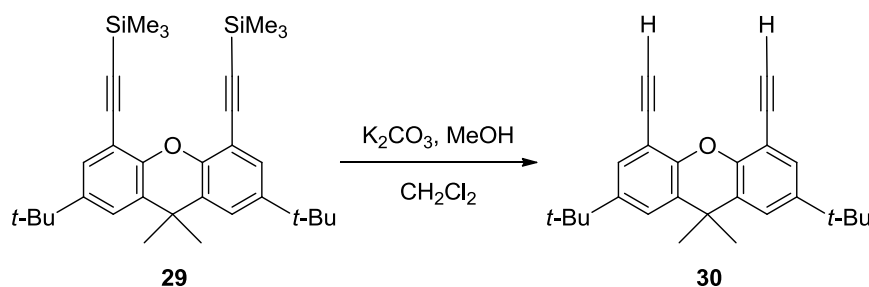
2,7-di-*tert*-butil-4,5-bis((trimetilsilil)etnil)-9,9-dimetilxanteno (29)



En un matraz seco se introducen $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (490 mg, 0.641 mmol), CuI (212 mg, 1.11 mmol) y **28** (2 g, 3.48 mmol). Después de purgar el sistema con argón, se le añade Et_3N (16 mL) y trimetilsililacetileno (1.026 mg, 10.45 mmol). La mezcla se calienta a 60 °C durante 24 h y posteriormente se concentra a presión reducida. El crudo de reacción se diluye con H_2O (30 mL) y CH_2Cl_2 (30 mL) y se separan las fases. Se extrae la fase acuosa con CH_2Cl_2 (3 x 20 mL) y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano- AcOEt (30:1), obteniéndose **29**²⁹⁰ (1.35 g, 75 %) como un sólido blanco. El producto se descompone por encima de 288 °C. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.37 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 7.34 (d, 2.3 Hz, 2H), 1.58 (s, 6H), 1.31 (s, 18H), 0.31 (s, 18H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ 148.3 (C), 145.4 (C) 130.8 (CH), 129.6 (C), 123.7 (CH), 111.0 (C), 102.5 (C), 98.4 (C), 34.6 (C), 34.5 (C), 32.8 (CH_3), 31.5 (CH_3), 0.7 (CH_3). HRMS EI: Calculada para $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{OSi}_2$ $[\text{M}]^+$ 514.3083; encontrada 514.3087.

²⁹⁰ Hijazi, A.; Walther, M. E.; Besnard, C.; Wenger, O. S. *Polyhedron* **2010**, 29, 857-863

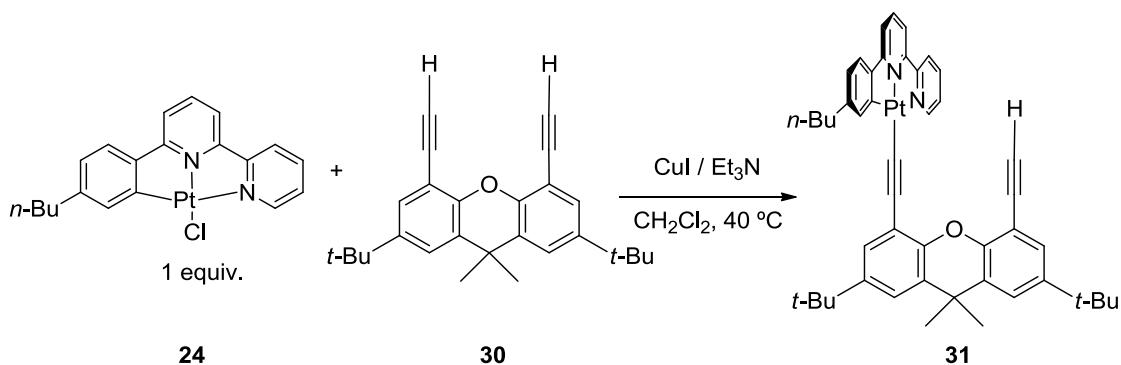
2,7-di-*tert*-butil-4,5-dietinil-9,9-dimetilxanteno (30)



Una mezcla compuesta por K_2CO_3 (150 mg, 1.09 mmol) en 3 mL de MeOH se añade a una disolución de **29** (100 mg, 0.174 mmol) en CH_2Cl_2 (3 mL) y a continuación se agita a temperatura ambiente durante 12 h. Se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo se diluye con H_2O (20 mL) y CH_2Cl_2 (20 mL). La fase acuosa se extrae con CH_2Cl_2 (3 x 15 mL) y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-AcOEt (30:1), obteniéndose **30**²⁹⁰ (63 mg, 98 %) como un sólido blanco. El producto se descompone por encima de 230 °C. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.42-7.37 (m, 4H), 3.32 (s, 2H), 1.61 (s, 6H), 1.32 (s, 18H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ 149.7 (C), 145.7 (C), 129.8 (C), 129.0 (CH), 123.7 (CH), 110.2 (C), 81.2 (CH), 79.9 (C), 34.8 (C), 34.6 (C), 32.2 (CH_3), 31.6 (CH_3). HRMS ESI: Calculada para $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 393.2197; encontrada 393.2188.

2.3. Preparación de los complejos mono- y dinucleares de Pt(II) y Au(III)

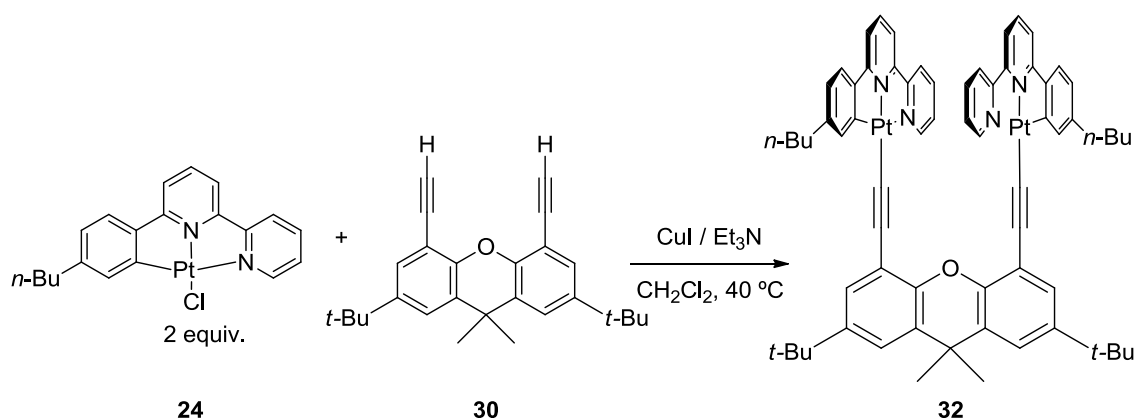
$[(n\text{-BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{PtC}\equiv\text{C}]\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}$ (31)



²⁹⁰ Hijazi, A.; Walther, M. E.; Besnard, C.; Wenger, O. S. *Polyhedron* **2010**, 29, 857-863.

En un tubo sellado seco se introducen **24** (70 mg, 0.135 mmol), **30** (60 mg, 0.162 mmol), Et₃N (0.94 mL), CuI (1 mg, 0.004 mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (16 mL). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se agita a 40 °C durante 4 días. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente una mezcla CH₂Cl₂-AcOEt (30:1). A continuación, el sólido obtenido se tritura con una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (10:1) caliente, se filtra y se lava con hexano caliente varias veces, tras lo cual se obtiene **31** (31 mg, 27 %) como un sólido naranja. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 9.53-9.40 (m, 1H), 8.02-7.92 (m, 2H), 7.87 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.79-7.69 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.60-7.44 (m, 4H), 7.40 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.31 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.30-7.20 (m, 2H), 6.87 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 2.83 (s, 1H), 2.60 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.70-1.60 (m, 2H), 1.65 (s, 6H), 1.43-1.24 (m, 2H), 1.35 (s, 9H, *t*-Bu), 1.31 (s, 9H, *t*-Bu), 0.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 166.1 (C), 158.0 (C), 154.6 (C), 153.1 (CH), 150.5 (C), 148.6 (C), 147.1 (C), 144.9 (C), 144.6 (C), 144.3 (C), 142.8 (C), 140.0 (CH), 138.6 (CH), 138.5 (CH), 130.2 (C), 129.5 (CH), 128.7 (C), 128.6 (CH), 127.8 (CH), 124.5 (CH), 123.9 (CH), 123.7 (CH), 122.4 (CH), 119.7 (CH), 118.2 (CH), 117.1 (CH), 116.7 (C), 110.7 (C), 110.3 (C), 101.8 (C), 82.1 (C), 80.6 (CH), 36.3 (CH₂), 34.8 (C), 34.6 (C), 34.5 (C), 33.6 (CH₂), 32.5 (CH₃), 31.8 (CH₃), 31.6 (CH₃), 22.8 (CH₂), 14.2 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₄₇H₄₉N₂O⁺ [M+H]⁺ 852.3481; encontrada 852.3487.

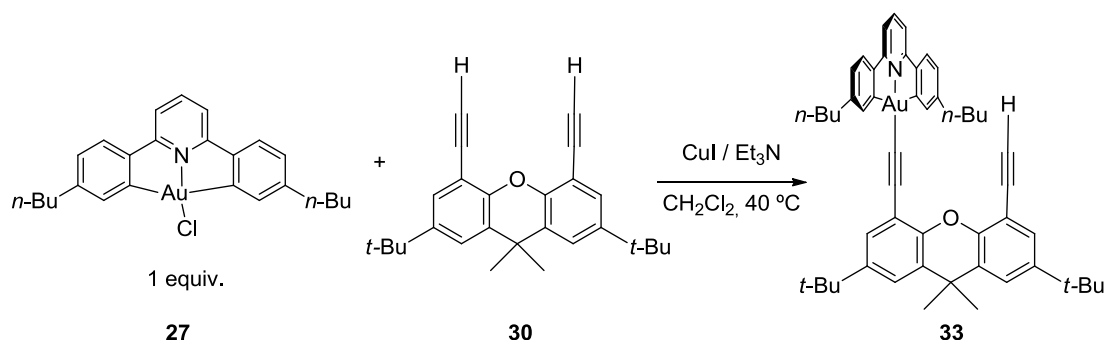
[(^{*n*}BuC^{N^N})PtC≡C]₂C₂₃H₂₈O (32**)**



En un tubo sellado seco se introducen **24** (58 mg, 0.113 mmol), **30** (50 mg, 0.135 mmol), Et₃N (0.78 mL), CuI (1 mg, 0.003 mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (13 mL). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se agita a

40 °C durante 7 días. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente una mezcla CH₂Cl₂-AcOEt (10:1). A continuación, el sólido obtenido se tritura con una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (10:1) caliente, se filtra y se lava con hexano caliente varias veces. De esta forma se obtiene el complejo **32** (35 mg, 22 %) como un sólido naranja. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 9.75-9.59 (m, 2H), 7.48 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 7.38-7.11 (m, 10H), 7.00-6.66 (m, 10H), 2.48 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 1.73 (s, 6H), 1.68-1.53 (m, 4H), 1.50-1.30 (m, 4H), 1.36 (s, 18H), 0.98 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 164.5 (C), 156.4 (C), 155.0 (C), 154.6 (CH), 149.8 (C), 145.7 (C), 144.9 (C), 144.1 (C), 143.9 (C), 138.8 (CH), 137.1 (CH), 134.0 (CH), 129.0 (C), 128.3 (CH), 127.8 (CH), 123.7 (CH), 122.7 (CH), 121.1 (CH), 119.6 (CH), 117.1 (C), 116.7 (CH), 116.6 (CH), 112.5 (C), 101.1 (C), 36.2 (CH₂), 34.9 (C), 34.6 (C), 33.6 (CH₂), 33.0 (CH₃), 31.8 (CH₃), 22.9 (CH₂), 14.3 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₆₇H₆₆N₄OPt₂ [M]⁺ 1333.4580; encontrada 1333.4604.

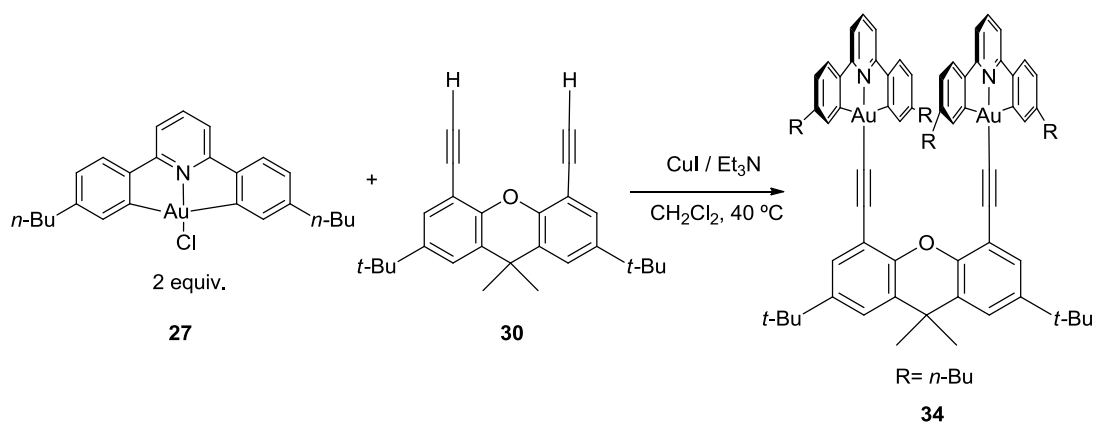
[(ⁿBuC^NCⁿBu)AuC≡C]C₂₅H₂₉O (33**)**



En un tubo sellado seco se introducen **27** (50 mg, 0.087 mmol), **30** (38 mg, 0.105 mmol), Et₃N (0.5 mL), CuI (4 mg, 0.023 mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (7 mL). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se agita a 40 °C durante 24 h. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (2:1), obteniéndose **33** (67 mg, 85 %) como un sólido amarillo. El complejo se descompone por encima de 238 °C. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8.09 (t, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.80 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.59 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.47 (d, *J* = 7.90 Hz, 2H), 7.43-7.37 (m, 3H), 7.33 (t, *J* = 2.7 Hz, 2H), 7.05 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 2.83 (s, 1H), 2.62

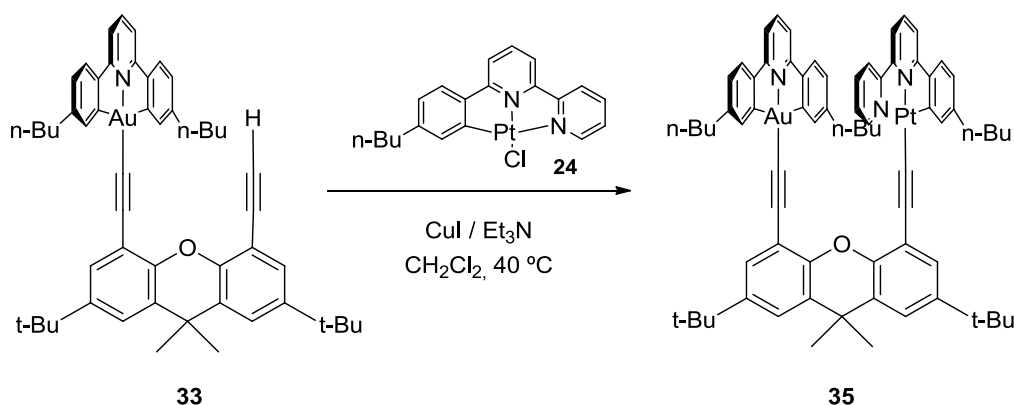
(t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.70-1.55 (m, 4H), 1.66 (s, 6H, CH₃), 1.41-1.25 (m, 4H), 1.37 (s, 9H, *t*-Bu), 1.31 (s, 9H, *t*-Bu), 0.85 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 167.4 (C), 165.3 (C), 150.2 (C), 148.8 (C), 147.5 (C), 146.6 (C), 145.2 (C), 145.0 (C), 142.0 (CH), 138.1 (CH), 129.8 (C), 129.3 (C), 129.1 (CH), 128.5 (CH), 126.8 (CH), 125.0 (CH), 123.4 (CH), 121.4 (CH), 115.9 (CH), 114.8 (C), 110.6 (C), 96.7 (C), 96.6 (C), 82.5 (C), 79.9 (CH), 36.3 (CH₂), 34.9 (C), 34.6 (C), 34.5 (C), 33.5 (CH₂), 32.4 (CH₃), 31.7 (CH₃), 31.6 (CH₃), 22.7 (CH₂), 14.1 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₅₂H₅₆NONaAu [M+Na]⁺ 930.3871; encontrada 930.3919.

[(^{*n*}BuC^{*n*}N^{*n*}C^{*n*}Bu)AuC≡C]₂C₂₃H₂₈O (34**)**



A un tubo sellado seco se le añade **27** (59 mg, 0.103 mmol), **30** (15 mg, 0.041 mmol), Et₃N (0.5 mL), CuI (2 mg, 0.011 mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (7 mL). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se agita a 40 °C durante 24 h. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (1:1), obteniéndose **34** (37 mg, 79 %) como un sólido amarillo. P. f.: se descompone por encima de 147 °C. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.90 (d, $J = 1.4$ Hz, 4H), 7.59-7.50 (m, 4H), 6.97 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 6.89 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 6.60 (dd, $J = 7.8, 1.4$ Hz, 4H), 2.60-2.15 (m, 8H), 1.73 (s, 6H), 1.61-1.42 (m, 8H), 1.37 (s, 18H), 1.36-1.19 (m, 8H), 0.82 (t, $J = 7.3$ Hz, 12H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 168.0 (C), 164.9 (C), 149.3 (C), 147.1 (C), 145.7 (C), 144.5 (C), 140.7 (CH), 138.4 (CH), 129.3 (CH), 128.9 (C), 125.9 (CH), 124.1 (CH), 121.1 (CH), 115.4 (C), 115.0 (CH), 97.2 (C), 95.4 (C), 36.2 (CH₂), 34.9 (C), 34.6 (C), 33.1 (CH₂), 32.8 (CH₃), 31.7 (CH₃), 22.9 (CH₂), 14.1 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₇₇H₈₃N₂OAu₂ [M+H]⁺ 1445.5873; encontrada 1445.5831.

$[(n\text{-BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}^n\text{Bu})\text{AuC}\equiv\text{C}][[(n\text{-BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{PtC}\equiv\text{C}]\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}$ (35**)**



En un tubo sellado seco se introducen **33** (50 mg, 0.055 mmol), **24** (34 mg, 0.066 mmol), Et₃N (0.38 mL), CuI (1 mg, 0.006 mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (6 mL). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se agita a 40 °C durante 3 días. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente una mezcla CH₂Cl₂-AcOEt (3:1). A continuación, el sólido obtenido se tritura en caliente con una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (10:1), se filtra y se lava con hexano caliente varias veces, obteniéndose **35** (44 mg, 58 %) como un sólido naranja. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 9.65-9.49 (m, 1H), 7.72 (sa, 2H), 7.47-7.18 (m, 9H), 7.02-6.93 (m, 2H), 6.89-6.65 (m, 9H), 2.56-2.38 (m, 6H), 1.77-1.49 (m, 6H), 1.72 (s, 6H), 1.49-1.20 (m, 6H), 1.37 (s, 9H), 1.34 (s, 9H), 0.97 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), 0.80 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 167.9 (C), 165.3 (C), 164.6 (C), 157.1 (C), 154.4 (C), 153.8 (CH), 150.4 (C), 149.7 (C), 146.7 (C), 146.2 (C), 145.9 (C), 144.7 (C), 144.3 (C), 144.1 (C), 143.2 (C), 140.4 (CH), 139.2 (CH), 138.3 (CH), 137.0 (CH), 136.9 (CH), 129.6 (C), 128.7 (C), 128.0 (CH), 127.5 (CH), 127.4 (CH), 125.6 (CH), 124.2 (CH), 123.7 (CH), 122.5 (CH), 121.3 (CH), 121.1 (CH), 119.0 (CH), 117.6 (C), 117.1 (CH), 116.2 (CH), 115.3 (CH), 115.1 (C), 112.8 (C), 101.2 (C), 98.9 (C), 95.6 (C), 36.4 (CH₂), 36.3 (CH₂), 34.9 (C), 34.6 (C), 33.3 (CH₂), 33.2 (CH₂), 32.5 (CH₃), 31.8 (CH₃), 23.0 (CH₂), 22.9 (CH₂), 14.3 (CH₃), 14.1 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₇₂H₇₄AuN₃NaOPT [M+Na]⁺ 1412.5060; encontrada 1412.5061.

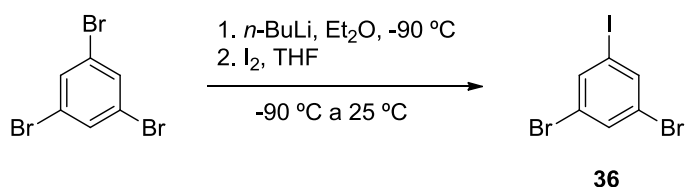
3. Complejo trimetálico de Pt(II), Au(III) e Ir(III) con ligandos ciclometalados y ligandos alquinilo como conectores

Para la preparación de los productos de partida se han utilizado los siguientes reactivos comerciales: 1,3,5-tribromobenceno (Aldrich), IrCl_3 (Strem Chemicals), 2-fenilpiridina (Alfa Aesar), trimetilsililacetileno (Aldrich), triisopropilsililacetileno (Fluorochem), 2-metil-3-buten-2-ol (Fluka), acetilacetona (Aldrich), 1,4-diiodobenceno (Alfa Aesar), fenilacetileno (Aldrich), yodobenceno (Acros).

3.1. Preparación de los complejos mononucleares de Pt(II), Au(III) e Ir(III)

3.1.1. Preparación de los alquinos 40, 43 y 46

1,3-dibromo-5-iodobenceno (**36**)

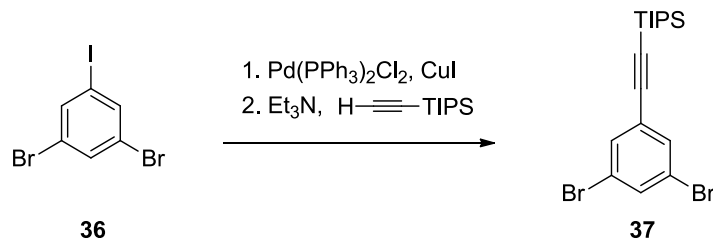


El 1,3-dibromo-5-iodobenceno (**36**) se preparó de acuerdo al procedimiento descrito en la bibliografía y sus datos espectroscópicos coinciden con los descritos para el mismo.²⁹¹ En un matraz seco se introduce el 1,3,5-tribromobenceno comercial (1 g, 3.176 mmol), se purga el sistema con argón y se añade Et_2O anhidro (50 mL). A continuación, se enfría la mezcla a $-90\text{ }^\circ\text{C}$ y se añade poco a poco 1.3 mL de $n\text{-BuLi}$ (2.4 M en hexano, 3.240 mmol). Una vez terminada la adición, se mantiene a $-90\text{ }^\circ\text{C}$ bajo agitación durante 30 min. Se añade una disolución compuesta por I_2 (846 mg, 3.335 mmol) y 2 mL de THF y una vez terminada la adición dejamos que la mezcla alcance la temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, la mezcla se mantiene bajo agitación durante una noche. Se añade una disolución saturada de NH_4Cl y se separan las fases. La fase acuosa se extrae con Et_2O (3 x 30 mL) y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se lava con H_2O y una disolución saturada de NaCl . Se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se recrystaliza en hexano obteniéndose 0.975 g de un sólido amarillo pálido que contiene **36** (0.814 g, 81 %) y 1,3,5-tribromobenceno (0.163

²⁹¹ Lustenberger, P; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 2865-2883.

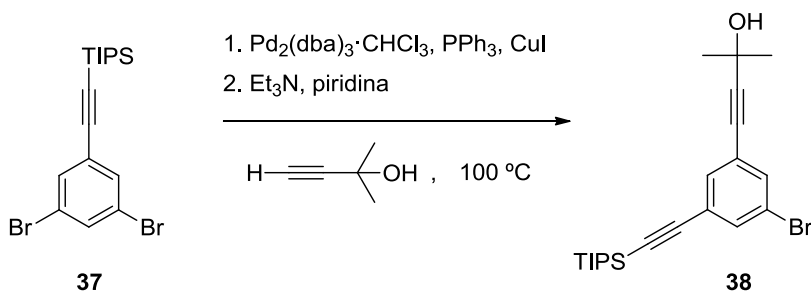
g) (cantidades calculadas mediante ^1H -RMN). ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.80 (d, J = 1.3 Hz, 2H), 7.64 (t, J = 1.3 Hz 1H).

((3,5-dibromofenil)etnil)triisopropilsilano (**37**)



En un matraz seco se introducen $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (79 mg, 0.113 mmol), CuI (21 mg, 0.113 mmol) y **36** (814 mg, 2.25 mmol). Después de purgar el sistema con argón, se le añade Et_3N (23 mL) y triisopropilsililacetileno (533 mg, 2.925 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 días y posteriormente se concentra a presión reducida. El crudo de reacción se diluye con H_2O y Et_2O y se separan las fases. Se extrae la fase acuosa con Et_2O varias veces y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente hexano, obteniéndose **37**²⁹² (0.889 g, 95 %) como un aceite incoloro. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.61 (t, J = 1.6 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 1.12 (s, 21H).

4-(3-bromo-5-((triisopropilsilil)etnil)fenil)-2-metil-3-butin-2-ol (**38**)

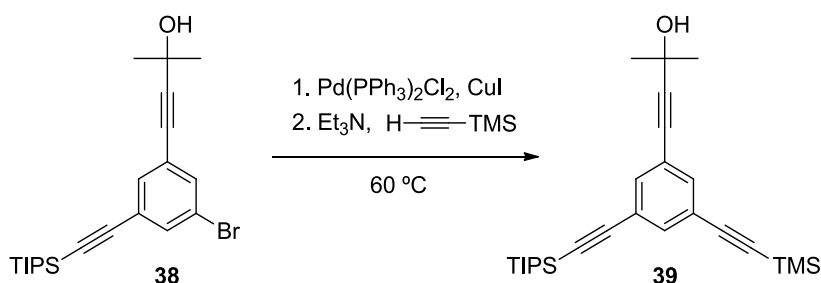


En un matraz seco se introducen $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (2 mg, 0.004 mmol), PPh_3 (10 mg, 0.037 mmol), CuI (7 mg, 0.037 mmol) y **37** (889 mg, 2.13 mmol). Después de purgar el

²⁹² Onitsuka, K.; Fujimoto, M.; Kitajima, H.; Ohshiro, N.; Takei, F.; Takahashi, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6433-6446.

sistema con argón, se le añade Et₃N (4 mL) y piridina (3 mL). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 min y seguidamente se añade 2-metil-3-butin-2-ol (206 mg, 2.45 mmol). La mezcla se calienta a 100 °C durante una noche y posteriormente se concentra a presión reducida. El crudo de reacción se diluye con CH₂Cl₂ y se lava con una disolución al 5 % de HCl (2 x 50 mL), H₂O (2 x 50 mL) y una disolución saturada de NaCl (2 x 50 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-AcOEt (10:1), obteniéndose **38** (293 mg, 33 %) como un aceite denso de color amarillo. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.53 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.49 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.44 (t, *J* = 1.3 Hz, 1H), 1.99 (s, 1H), 1.60 (s, 6H), 1.11 (s, 21H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 134.53 (CH), 134.25 (CH), 133.80 (CH), 125.59 (C), 124.80 (C), 121.84 (C), 104.58 (C), 95.77 (C), 93.40 (C), 80.19 (C), 65.71 (C), 31.49 (CH₃), 18.78 (CH₃), 11.39 (CH). HRMS EI: Calculada para C₂₂H₃₁BrNaOSi [M+Na]⁺ 441.1219; encontrada 441.1215.

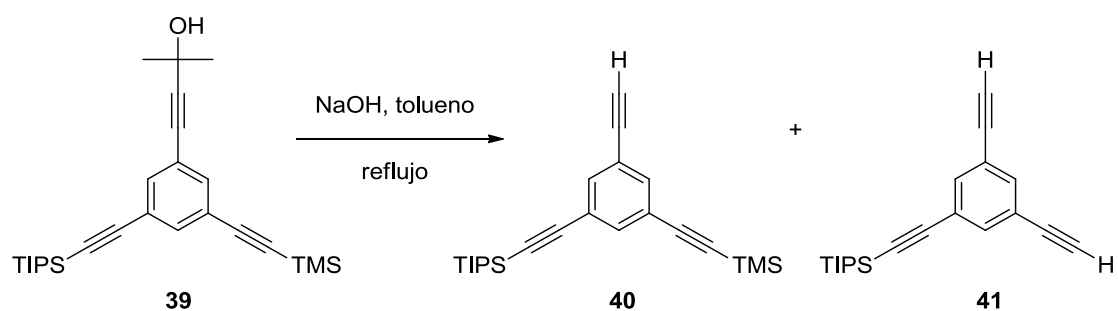
2-metil-4-(3-((triisopropilsilil)etnil)-5-((trimetilsilil)etnil)fenil)-3-butin-2-ol (**39**)



En un matraz seco se introducen Pd(PPh₃)₂Cl₂ (17 mg, 0.024 mmol), CuI (7 mg, 0.035 mmol) y **38** (190 mg, 0.591 mmol). Después de purgar el sistema con argón, se le añade Et₃N (7 mL) y trimetilsililacetileno (75 mg, 0.77 mmol). La mezcla se calienta a 60 °C durante una noche y posteriormente se concentra a presión reducida. El crudo de reacción se diluye con H₂O y CH₂Cl₂ y se separan las fases. Se extrae la fase acuosa con CH₂Cl₂ varias veces y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-AcOEt (10:1), obteniéndose **39** (183 mg, 71 %).

como una aceite denso de color amarillo. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.48 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 1.98 (s, 1H), 1.60 (s, 6H), 1.12 (s, 21H), 0.24 (s, 9H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 134.88 (2 x C), 134.74 (C), 124.16 (CH), 123.79 (CH), 123.36 (CH), 105.26 (C), 103.33 (C), 95.76 (C), 95.00 (C), 92.24 (C), 80.73 (C), 65.68 (C), 31.52 (CH_3), 18.78 (CH_3), 11.38 (CH), -0.02 (CH_3). HRMS ESI: Calculada para $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{NaOSi}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 459.2509; encontrada 459.2539. Calculada para $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{Si}_2$ $[\text{M}-\text{OH}]^+$ 419.2584; 419.2586.

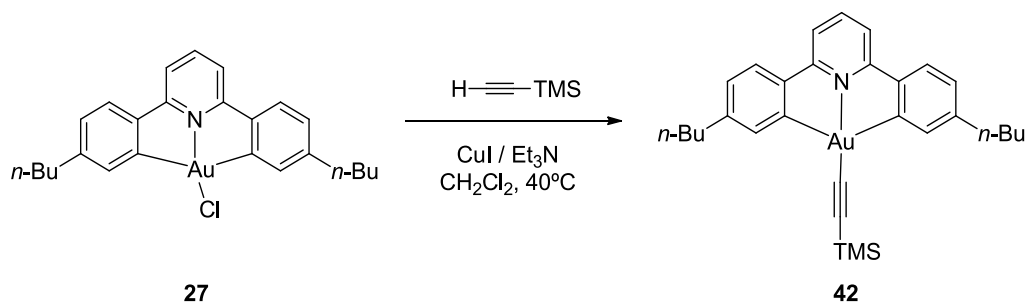
((3-etinil-5-((triisopropilsilil)etinil)fenil)etinil)trimetilsilano (40)



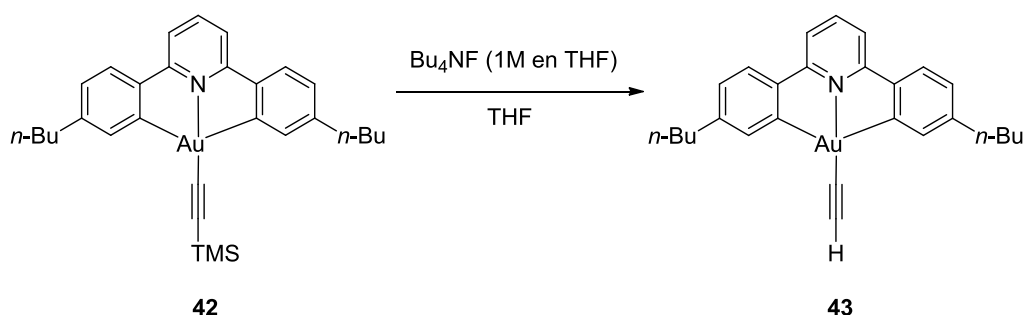
A una mezcla formada por **39** (87 mg, 0.199 mmol) y NaOH previamente triturado (8 mg, 0.200 mmol) se le añade 10 mL de tolueno y se calienta a reflujo durante una noche. El crudo de reacción se diluye con H_2O y se separan las fases. Se extrae la fase acuosa con CH_2Cl_2 varias veces y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-AcOEt (100:1), obteniéndose una mezcla formada por **40**²⁹³ y **41**.²⁹⁴ **40**: ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.54-7.50 (m, 3H), 3.07 (s, 1H), 1.12 (s, 21H), 0.25 (s, 9H). **41**: ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.58-7.50 (m, 3H), 3.09 (s, 2H), 1.12 (s, 21H).

²⁹³ Arseneault, M.; Dufour, P.; Levesque, I.; Morin, J.-F. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2293-2298.

²⁹⁴ Juríček, M.; Felici, M.; Contreras-Carballada, P.; Lauko, J.; Bou, S. R.; Kouwer, P. H. J.; Brouwer, A. M.; Rowan A. E. *J. Mat. Chem.* **2011**, *21*, 2104-2111.

$$[(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}^n\text{Bu})\text{AuC}\equiv\text{C}]\text{C}_9\text{H}_{21}\text{Si} \text{ (42)}$$


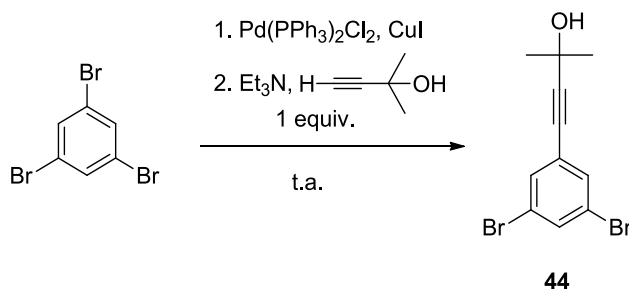
En un tubo sellado seco se introducen **27** (50 mg, 0.087 mmol), trimetilsililacetileno (13 mg, 0.131 mmol), Et₃N (0.4 mL), CuI (4 mg, 0.023 mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (7 mL). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se agita a 40 °C durante 24 h. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (3:1), obteniéndose **42** (54 mg, 98 %) como un sólido amarillo. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.77 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 7.64 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.20 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.94 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 2H), 2.68-2.54 (m, 4H), 1.72-1.56 (m, 4H), 1.50-1.33 (m, 4H), 0.97 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.34 (s, 9H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 166.88 (C), 164.82 (C), 147.05 (C), 146.40 (C), 141.97 (CH), 136.64 (CH), 126.65 (CH), 125.12 (CH), 115.99 (CH), 110.44 (C), 105.00 (C), 36.12 (CH₂), 33.32 (CH₂), 22.58 (CH₂), 14.12 (CH₃), 1.16 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₃₀H₃₇AuNSi [M+H]⁺ 636.2355; encontrada 636.2383.

$$(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}^n\text{Bu})\text{AuC}\equiv\text{CH} \text{ (43)}$$


A una disolución de **42** (164 mg, 0.257 mmol) en THF (13 mL) se le añade una disolución 1 M de Bu₄NF (0.38 mL, 0.385 mmol) en THF y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante una noche. A continuación, se elimina el disolvente a

presión reducida y el crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (3:1), obteniéndose **43** (125 mg, 86 %) como un sólido amarillo. El compuesto se descompone por encima de 118 °C. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.78 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.69 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.24 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.97 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 2H), 2.90 (s, 1H), 2.66-2.55 (m, 4H), 1.70-1.56 (m, 4H), 1.49-1.31 (m, 4H), 0.96 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 166.65 (C), 164.83 (C), 147.32 (C), 146.34 (C), 142.04 (CH), 136.49 (CH), 126.62 (CH), 125.07 (CH), 115.90 (CH), 87.10 (CH), 85.78 (C), 36.12 (CH₂), 33.49 (CH₂), 22.57 (CH₂), 14.00 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₂₇H₂₉AuN [M+H]⁺ 564.1960; encontrada 564.1973.

4-(3,5-dibromofenil)-2-metil-3-butin-2-ol (**44**)

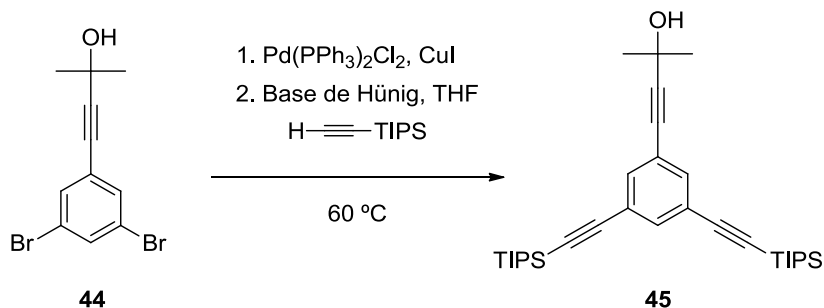


En un matraz seco se introducen Pd(PPh₃)₂Cl₂ (445 mg, 0.64 mmol), CuI (387 mg, 2.033 mmol) y el 1,3,5-tribromobenceno comercial (2.0 g, 6.353 mmol). Después de purgar el sistema con argón, se le añade Et₃N (15 mL) y 2-metil-3-butin-2-ol (534 mg, 6.353 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 16 h y posteriormente se concentra a presión reducida. El crudo de reacción se diluye CH₂Cl₂ y se filtra a través de una pequeña cantidad de gel de sílice lavando con CH₂Cl₂. Los extractos de CH₂Cl₂ se lavan con una disolución al 5 % de HCl, H₂O y una disolución saturada de NaCl. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-AcOEt (4:1), obteniéndose **44**²⁹⁵ (1.341 g, 66 %) como un sólido blanco. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.61 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 1.87 (sa, 1H), 1.60 (s, 6H). ¹³C-RMN (75

²⁹⁵ Chandra, K. L.; Zhang, S.; Gorman, C. B. *Tetrahedron* **2007**, 63, 7120-7132.

MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ 134.16 (CH), 133.26 (CH), 126.32 (C), 122.70 (C), 96.55 (C), 79.53 (C), 65.69 (C), 31.44 (CH_3).

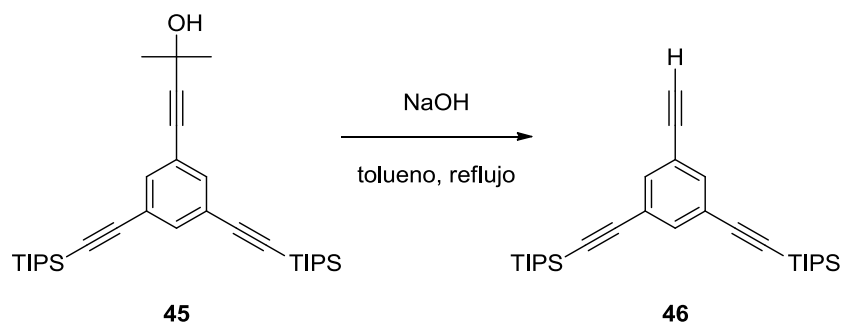
4-(3,5-bis((triisopropilsilil)etnil)fenil)-2-metil-3-butin-2-ol (45)



En un matraz seco se introducen $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (325 mg, 0.463 mmol), CuI (133 mg, 0.694 mmol) y **44** (736 mg, 2.314 mmol). Después de purgar el sistema con argón, se le añade *N*-etildiisopropilamina (base de Hünig) (30 mL), THF (7 mL) y triisopropilsililacetileno (1.266 g, 6.942 mmol). La mezcla se calienta a 60 °C durante una noche y posteriormente se concentra a presión reducida. El crudo de reacción se diluye con H_2O y CH_2Cl_2 y se separan las fases. Se extrae la fase acuosa con CH_2Cl_2 varias veces y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-AcOEt (6:1), obteniéndose **45**²⁹⁵ (833 mg, 70 %) como un sólido amarillo. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.49-7.42 (m, 3H), 1.98 (s, 1H), 1.61 (s, 6H), 1.12 (s, 42H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ 134.69 (CH), 134.58 (CH), 123.99 (C), 123.14 (C), 105.15 (C), 94.80 (C), 92.09 (C), 80.62 (C), 65.53 (C), 31.35 (CH_3), 18.60 (CH_3), 11.23 (CH).

²⁹⁵ Chandra, K. L.; Zhang, S.; Gorman, C. B. *Tetrahedron* **2007**, 63, 7120-7132.

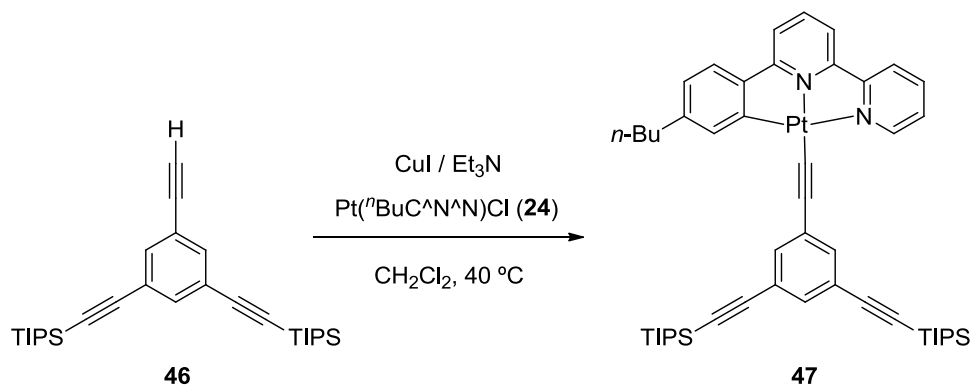
((5-etinil-1,3-fenileno)bis(etino-2,1-diil))bis(triisopropilsilano) (46)



A una mezcla formada por **45** (4.897 g, 9.400 mmol) y NaOH previamente triturado (3.760 g, 94 mmol) se le añade 350 mL de tolueno y se calienta a reflujo durante una noche. Seguidamente se añade más NaOH triturado (2 g, 50 mmol) y se calienta a reflujo durante 2 días. El crudo de reacción se filtra a presión reducida (para eliminar el exceso de NaOH) y posteriormente se diluye con H₂O y se separan las fases. Se extrae la fase acuosa con CH₂Cl₂ varias veces y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente hexano, obteniéndose **46**²⁹⁵ (3.793 g, 87 %) como un aceite incoloro. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.53-7.49 (m, 3H), 3.08 (s, 1H), 1.12 (s, 42H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 135.35 (CH), 135.31 (CH), 124.34 (C), 122.81 (C), 105.24 (C), 92.55 (C), 82.17 (C), 78.40 (CH), 18.81 (CH₃), 11.47 (CH).

3.1.2. Preparación de los complejos mononucleares de Pt(II) 47 y Au(III) 48

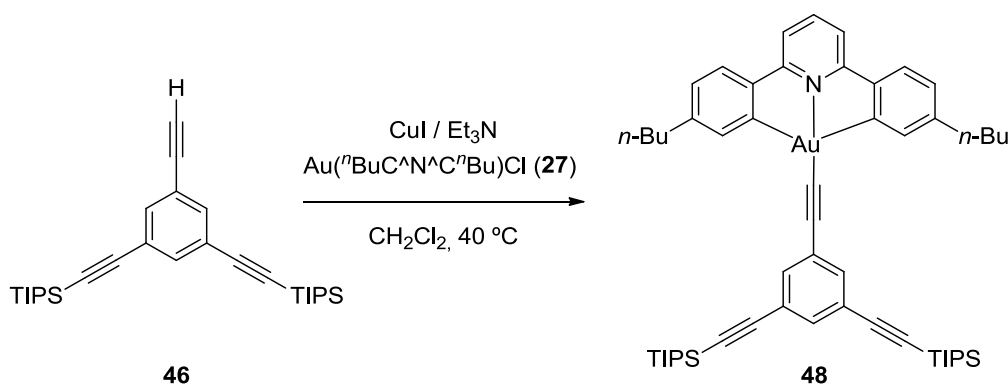
[(ⁿBuC[^]N[^]N)PtC≡C]C₂₈H₄₅Si₂ (47)



²⁹⁵ Chandra, K. L.; Zhang, S.; Gorman, C. B. *Tetrahedron* **2007**, 63, 7120-7132.

En un tubo sellado seco se introducen **24** (42 mg, 0.082 mmol), **46** (57 mg, 0.123 mmol), Et₃N (0.4 mL), CuI (4 mg, 0.019 mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (7 mL). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se agita a 40 °C durante 48 h. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente CH₂Cl₂, obteniéndose **47** (60 mg, 77 %) como un sólido naranja. ¹H-RMN(300 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.09 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 8.03 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.90 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.78 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.68-7.47 (m, 6H), 7.37 (s, 1H), 7.30 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.91 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 2.61 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 1.74-1.57 (m, 2H), 1.48-1.34 (m, 2H), 1.16 (s, 42H), 0.95 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H). ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂, DEPT-135) δ 165.87 (C), 158.59 (C), 154.93 (C), 151.85 (CH), 147.25 (C), 144.88 (C), 142.58 (C), 139.31 (CH), 138.76 (CH), 135.43 (CH), 131.68 (CH), 129.89 (C), 128.08 (CH), 124.96 (CH), 124.32 (CH), 123.90 (C), 123.20 (CH), 118.70 (CH), 117.86 (CH), 110.10 (C), 106.75 (C), 104.37 (C), 91.23 (C), 36.35 (CH₂), 33.97 (CH₂), 22.95 (CH₂), 18.88 (CH₃), 14.24 (CH₃), 11.80 (CH). HRMS MALDI: Calculada para C₅₀H₆₅N₂PtSi₂ [M+H]⁺ 944.4331; encontrada 944.4370.

[(ⁿBuCⁿNⁿCⁿBu)AuC≡C]C₂₈H₄₅Si₂ (48**)**

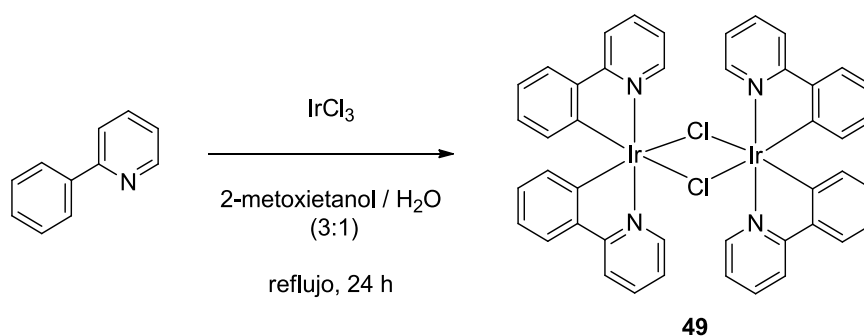


En un tubo sellado seco se introducen **27** (72 mg, 0.125 mmol), **46** (87 mg, 0.188 mmol), Et₃N (0.6 mL), CuI (6 mg, 0.029 mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (10 mL). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se agita a 40 °C durante 24 h. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (3:1), obteniéndose **48** (120 mg, 96 %) como un sólido amarillo. El compuesto se descompone por encima de 190 °C. ¹H-RMN (300

MHz, CDCl₃) δ 7.84 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.76 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.69-7.65 (m, 2H), 7.49-7.46 (m, 1H), 7.42 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.34 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.03 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 2H), 2.68-2.58 (m, 4H), 1.73-1.56 (m, 4H), 1.47-1.31 (m, 4H), 1.15 (s, 42H), 0.94 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 166.99 (C), 165.20 (C), 147.61 (C), 146.57 (C), 142.10 (CH), 136.95 (CH), 135.26 (CH), 133.27 (CH), 127.39 (C), 126.90 (CH), 125.22 (CH), 123.85 (C), 116.01 (CH), 106.14 (C), 99.78 (C), 94.33 (C), 91.41 (C), 36.19 (CH₂), 33.49 (CH₂), 22.58 (CH₂), 18.83 (CH₃), 14.12 (CH₃), 11.49 (CH). HRMS MALDI: Calculada para C₅₅H₇₃AuNSi₂ [M+H]⁺ 1000.4945; encontrada 1000.4929.

3.1.3. Preparación de los complejos ciclometalados de Ir(III) 50, 51, 52

[Ir(C[^]N)₂Cl]₂ (49)



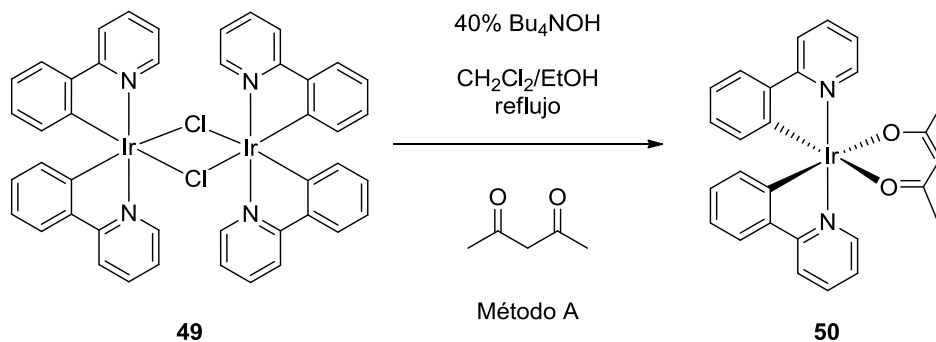
El compuesto **49** se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía.²⁹⁶ A una mezcla formada por la 2-fenilpiridina (1.0 g, 6.48 mmol) y IrCl₃ comercial (856 mg, 2.87 mmol) se le añade 144 mL de una mezcla formada por 2-metoxietanol-H₂O (3:1) y se calienta a reflujo durante 24 h. La mezcla de reacción se deja alcanzar la temperatura ambiente y se le añade 30 mL de H₂O fría. A continuación, se deja reposar 30 min en un baño de hielo y el precipitado formado se filtra a presión reducida. Se lava con H₂O y hexano, obteniéndose **49**¹¹² (1.114 g, 72 %) como un sólido amarillo verdoso. ¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.35 -9.18 (m, 4H), 7.95 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 7.80 (td, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 4H), 7.61-7.53 (m, 4H), 6.92-6.73 (m, 8H), 6.61 (td, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 4H), 5.89 (dd, *J* = 7.8, 0.8 Hz, 4H). ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂, DEPT-135) δ 168.50 (C), 151.95 (CH), 145.30 (C), 144.46 (C), 137.09 (CH), 130.82 (CH), 129.52 (CH), 124.10 (CH), 123.01 (CH), 121.82 (CH), 119.15 (CH).

¹¹² Sprouse, S.; King, K.; Spellane, P.; Watts, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6647–6653.

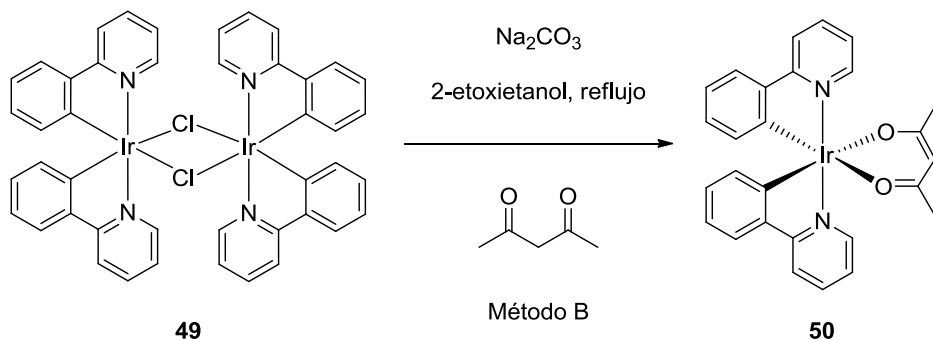
²⁹⁶ Coughlin, F. J.; Westrol, M. S.; Oyler, K. D.; Byrne, N.; Kraml, C.; Zysman-Colman, E.; Lowry, M. S.; Bernhard S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2039–2048.

(C[^]N)₂Ir(acac) (50)

El compuesto **55** se preparó siguiendo dos procedimientos diferentes, el método A y el método B.



Método A.²⁹⁶ A una disolución formada por **49** (250 mg, 0.233 mmol) en 35 mL de CH₂Cl₂ se le añade una disolución de acetilacetato (63 mg, 0.630 mmol) en 3.5 mL de EtOH y una disolución acuosa al 40 % p/p de Bu₄NOH (2.57 mL, 1.022 g, 3.94 mmol). La mezcla se calienta a reflujo durante 18 h. El crudo de reacción se filtra a través de una pequeña cantidad de gel de sílice empleando CH₂Cl₂ como eluyente. La disolución amarilla obtenida de la filtración se concentra aproximadamente al 90 % y se añaden 15 mL de EtOH. El CH₂Cl₂ sobrante se elimina a presión reducida, lo que da lugar a un precipitado cristalino amarillo que se filtra a presión reducida, obteniéndose **50** (90 mg, 32 %) como un sólido amarillo.



Método B.²⁹⁷ A una mezcla formada por **49** (955 mg, 0.891 mmol), acetilacetato (196 mg, 1.96 mmol) y Na₂CO₃ (944 mg, 8.91 mmol) se le añade 30 mL de 2-etoxietanol y se calienta a reflujo bajo atmósfera de argón durante una noche. Después se elimina

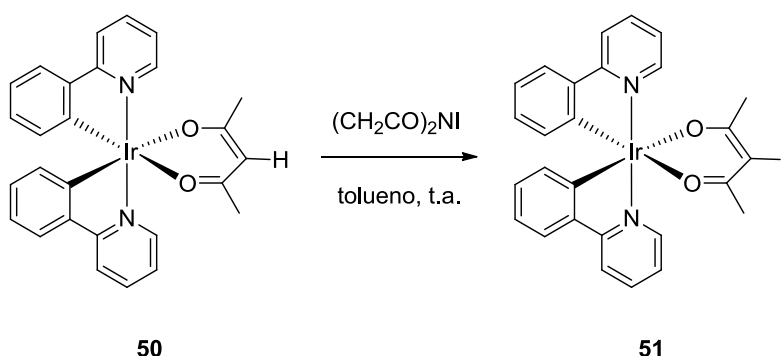
²⁹⁶ Coughlin, F. J.; Westrol, M. S.; Oyler, K. D.; Byrne, N.; Kraml, C.; Zysman-Colman, E.; Lowry, M. S.; Bernhard S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2039-2048.

²⁹⁷ Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Manfred T.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704-1711.

la calefacción y, una vez que se alcanza la temperatura ambiente, el precipitado obtenido se filtra a presión reducida y se lava con H₂O, Et₂O y hexano. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente CH₂Cl₂, lo que suministra **50** (309 mg, 29 %) como un sólido amarillo.

50²⁹⁶: ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8.51 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 7.85 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.77-7.68 (m, 2H), 7.54 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.13 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 6.80 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.68 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.26 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 5.21 (s, 1H), 1.78 (s, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 185.11 (C), 168.56 (C), 148.55 (CH), 147.81 (C), 145.54 (C), 137.54 (CH), 133.50 (CH), 129.18 (CH), 124.23 (CH), 122.20 (CH), 121.19 (CH), 118.95 (CH), 100.76 (CH), 28.73 (CH₃).

(C^N)₂Ir(acac)I (**51**)



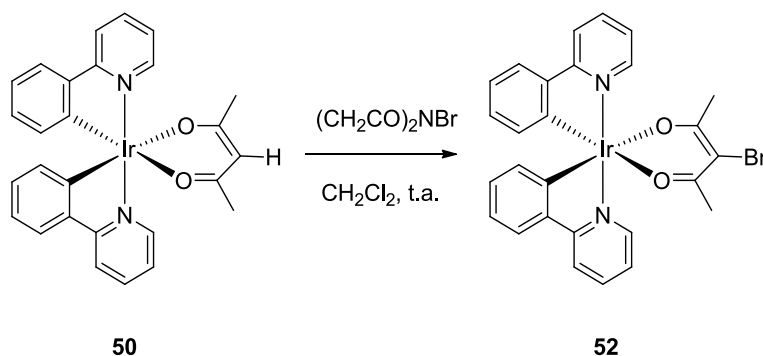
El compuesto **51** se preparó mediante una modificación del procedimiento descrito en la bibliografía.²²¹ En un matraz seco se introducen **50** (45 mg, 0.072 mmol) y *N*-yodosuccinimida (25 mg, 0.108 mmol). Después de purgar el sistema con argón, se le añade 7 mL de tolueno anhidro y a continuación la mezcla se agita durante 20 horas. El precipitado obtenido se filtra a presión reducida y se lava con tolueno, obteniéndose **51** (24 mg, 46 %) como un sólido amarillo. ¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.49 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 7.90 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.86-7.77 (m, 2H), 7.58 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 7.30-7.19 (m, 2H), 6.85 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 6.73-6.62 (m, 2H), 6.18 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.35 (s, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 185.39 (C), 168.50 (C), 148.59 (CH), 146.72 (C), 145.40 (C),

²²¹ Kasahara, Y.; Hoshino, Y.; Kajitani, M.; Shimizu, K.; Sato, G. P. *Organometallics* **1992**, *11*, 1968-1971.

²⁹⁶ Coughlin, F. J.; Westrol, M. S.; Oyler, K. D.; Byrne, N.; Kraml, C.; Zysman-Colman, E.; Lowry, M. S.; Bernhard S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2039-2048.

137.86 (CH), 133.46 (CH), 129.27 (CH), 124.35 (CH), 122.42 (CH), 121.35 (CH), 119.10 (CH), 71.64 (C), 36.16 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₂₇H₂₂IrN₂O₂ [M]⁺: 726.0351; encontrada 726.0315.

(C[^]N)₂Ir(acac)Br (52**)**

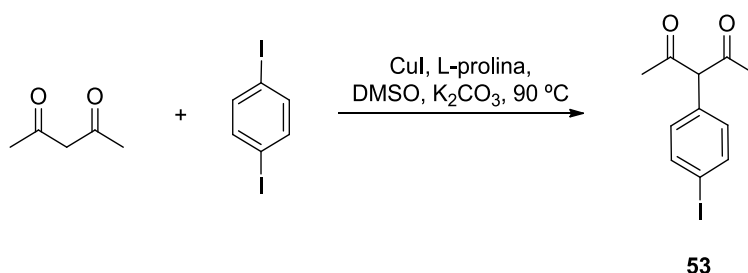


El compuesto **52** se preparó mediante una modificación del procedimiento descrito en la bibliografía.²²² En un matraz seco se introducen **50** (200 mg, 0.334 mmol) y *N*-bromosuccinimida (62 mg, 0.350 mmol). Después de purgar el sistema con argón, se le añade 30 mL de CH₂Cl₂ anhidro y a continuación la mezcla se agita durante 2 horas. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente una mezcla hexano-AcOEt (3:2), obteniéndose **52** (92 mg, 41 %) como un sólido amarillo. ¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.48 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 7.90 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.85-7.76 (m, 2H), 7.58 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.31-7.18 (m, 2H), 6.92-6.80 (m, 2H), 6.74-6.62 (m, 2H), 6.18 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.18 (s, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂, DEPT-135) δ 183.71 (C), 168.45 (C), 148.53 (CH), 146.57 (C), 145.39 (C), 137.85 (CH), 133.44 (CH), 129.26 (CH), 124.33 (CH), 122.44 (CH), 121.38 (CH), 119.11 (CH), 100.43 (C), 32.13 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₂₇H₂₂BrIrN₂O₂ [M]⁺: 678.0474; encontrada 678.0451.

²²² Munery, S.; Jaud, J.; Bonvoisin, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 975-977.

3.1.4. Preparación de los complejos mononucleares de Ir(III) **55** y **57**

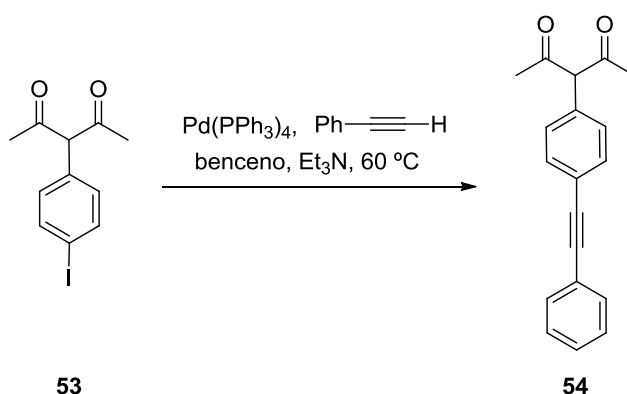
3-(4-yodofenil)pentano-2,4-diona (**53**)



El compuesto **53** se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía y sus datos espectroscópicos coinciden con los descritos para el mismo.²⁹⁸

En un matraz seco se introducen 1,4-diiodobenceno comercial (5g, 15 mmol), K₂CO₃ (622 mg, 4.5 mmol), L-prolina (86 mg, 0.75 mmol) y CuI (71 mg, 0.375 mmol). Después de purgar el sistema con argón, se le añade DMSO anhidro (30 mL) y acetilacetonato (375 mg, 3.75 mmol). La mezcla se calienta a 90 °C durante 18 h. El crudo de reacción se vierte en 25 mL de una disolución acuosa de HCl 1M. Se extrae la fase acuosa con AcOEt (3 x 30 mL) y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se lava con H₂O y una disolución acuosa saturada de NaCl y se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla CH₂Cl₂-hexano-AcOEt (10:87:3), obteniéndose **53** (692 mg, 61 %) como un sólido amarillo pálido. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.69 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.91 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 1.88 (s, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 190.88 (C), 138.21 (CH), 136.67 (C), 133.23 (CH), 114.35 (C), 93.46 (C), 24.30 (CH₃).

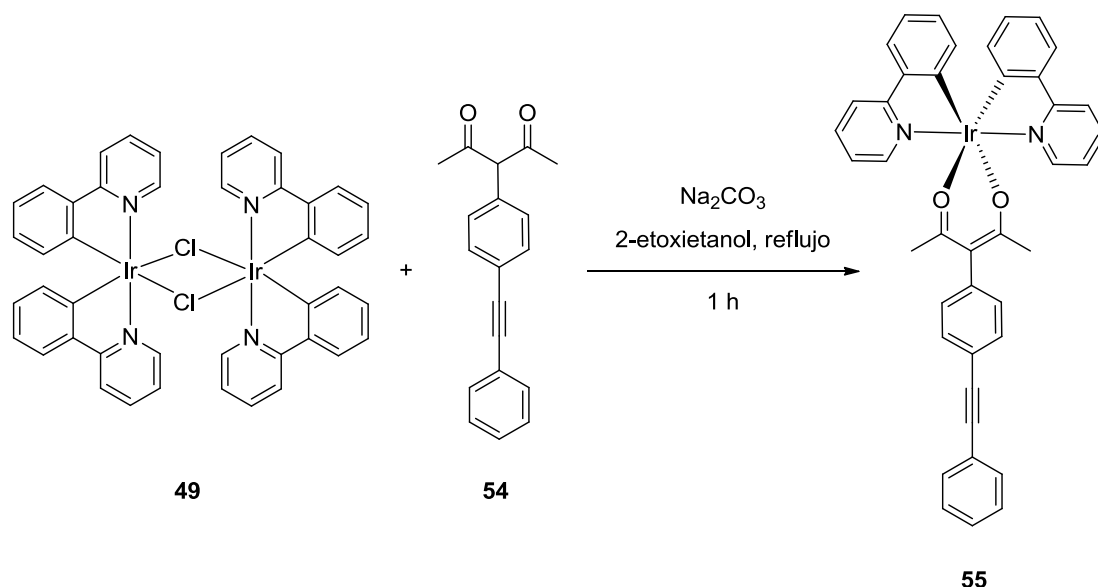
²⁹⁸ Olivier, J.-H.; Haefele, A.; Retailleau, P.; Ziessel R. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 408-411.

3-(4-(feniletinil)fenil)pentano-2,4-diona (54)

El compuesto **54** se preparó de acuerdo al procedimiento escrito en la bibliografía.²⁹⁸ En un matraz seco se introducen Pd(PPh₃)₄ (76 mg, 0.0662 mmol), CuI (40 mg, 0.212 mmol) y **53** (200 mg, 0.662 mmol). Después de purgar el sistema con argón, se le añade 98 mL de una mezcla de benceno/Et₃N en una proporción 5:1 (v/v) y fenilacetileno (135 mg, 1.324 mmol). La mezcla se calienta a 60 °C durante 48 h y posteriormente se concentra a presión reducida. El crudo de reacción se diluye con una disolución acuosa saturada de NH₄Cl y CH₂Cl₂ y se separan las fases. Se extrae la fase acuosa con CH₂Cl₂ varias veces y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se lava con una disolución acuosa saturada de NaCl y se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla CH₂Cl₂-hexano-AcOEt (22:77:3), obteniéndose **54** (134 mg, 73 %) como un sólido amarillo pálido. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.60-7.49 (m, 4H), 7.42-7.31 (m, 3H), 7.20-7.13 (m, 2H), 1.91 (s, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 190.81 (C), 137.06 (C), 132.10 (CH), 131.67 (CH), 131.24 (CH), 128.46 (2 x CH), 123.15 (C), 122.62 (C), 114.76 (C), 90.11 (C), 88.97 (C), 24.18 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₁₉H₁₇O₂ [M+H]⁺: 277.1223; encontrada 277.1224.

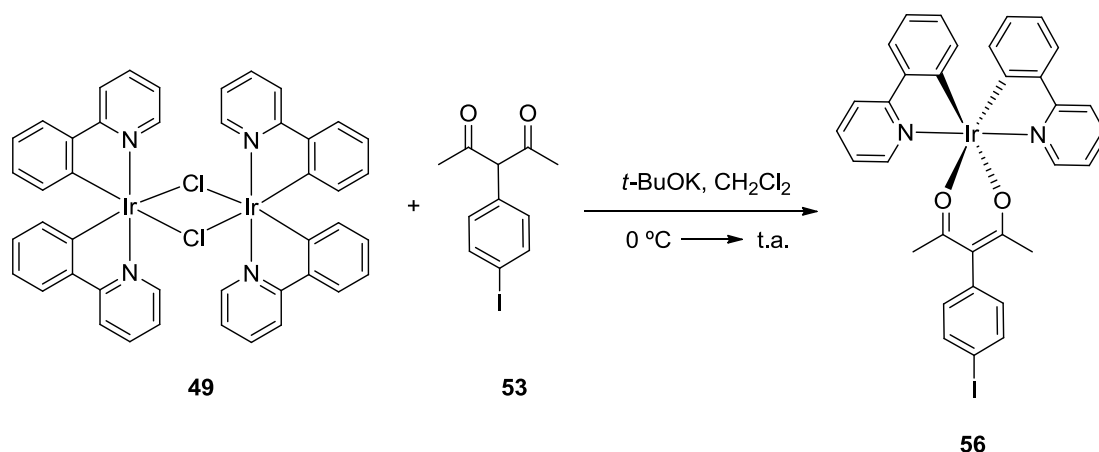
²⁹⁸ Olivier, J.-H.; Haefele, A.; Retailleau, P.; Ziessel R. *Org. Lett.* **2010**, 12, 408-411.

$[(C^{\wedge}N)_2Ir(acac)C_6H_4C\equiv C]C_6H_5$ (55**)**



El compuesto **55** se preparó de acuerdo al procedimiento deescrito en la bibliografía.²²⁴ A una mezcla formada por **49** (168 mg, 0.157 mmol), **54** (130 mg, 0.47 mmol) y Na_2CO_3 (165 mg, 1.57 mmol) se le añade 2 mL de 2-etoxietanol y se calienta a reflujo bajo atmósfera de argón durante 1 h. La mezcla se deja enfriar y una vez que se alcanza la temperatura ambiente el precipitado obtenido se filtra a presión reducida y se lava con MeOH y hexano. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano- CH_2Cl_2 (2:3). A continuación, el sólido obtenido se tritura con una mezcla hexano- CH_2Cl_2 (4:1) caliente, se filtra y se lava con hexano caliente varias veces, obteniéndose **55** (47 mg, 43 %) como un sólido amarillo. ^1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.65 (d, J = 5.3 Hz, 2H), 7.93 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.84 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 7.61 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.57-7.48 (m, 4H), 7.42-7.32 (m, 3H), 7.28 (t, J = 5.9 Hz, 2H), 7.16 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.86 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 6.68 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 6.25 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 1.56 (s, 6H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ 183.92 (C), 168.68 (C), 148.60 (CH), 148.07 (C), 145.46 (C), 143.80 (C), 137.64 (CH), 133.53 (CH), 132.84 (CH), 132.17 (CH), 131.87 (CH), 129.19 (CH), 128.79 (CH), 128.66 (CH), 124.32 (CH), 123.67 (C), 122.18 (CH), 121.56 (C), 121.12 (CH), 119.01 (CH), 115.66 (C), 89.70 (C), 89.59 (C), 29.47 (CH_3). HRMS ESI: Calculada para $\text{C}_{41}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$ 776.2009; encontrada 776.2030.

²²⁴ Ma, B.; Kwong R.; Mackenzie, P. B.; Mackenzie, E. Patente U. S. 253910 (**2009**).

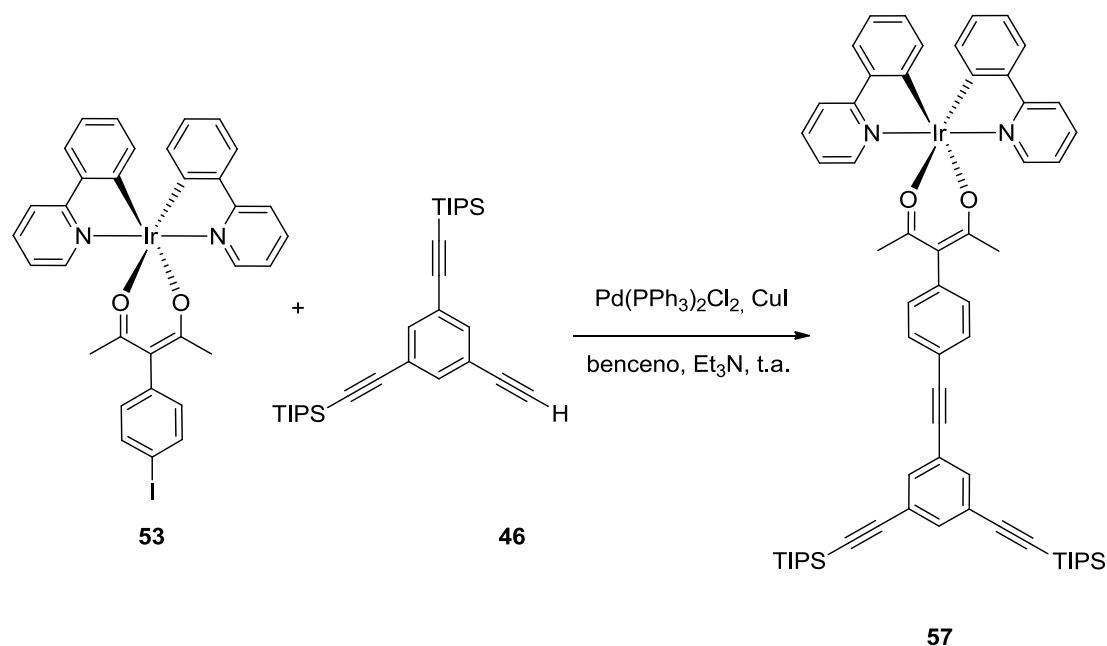
$[(C^{\wedge}N)_2Ir(acac)C_6H_4I$ (56**)**

El compuesto **56** se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía y sus datos espectroscópicos coinciden con los descritos para el mismo.²²⁵

En un matraz seco de dos bocas se introduce **53** (716 mg, 2.369 mmol) y se purga el sistema con argón. Se añade CH_2Cl_2 anhidro y se enfría la mezcla a 0 °C. A continuación, se añade *t*-BuOK (274 mg, 2.441 mmol) de una sola vez y la mezcla se mantiene a 0 °C durante 2 h. Transcurrido este tiempo, se añade **49** (884 mg, 0.825 mmol), se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente y se mantiene bajo agitación durante 2 h más. Al crudo de reacción se le añade una disolución acuosa saturada de NH_4Cl , se extrae la fase acuosa con CH_2Cl_2 varias veces y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se lava con una disolución acuosa saturada de NaCl , se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente una mezcla hexano-AcOEt (6:4), obteniéndose **56** (410 mg, 43 %) como un sólido amarillo. ^1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.62 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.87-7.78 (m, 2H), 7.68 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.31-7.21 (m, 2H), 6.92 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.85 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 6.69 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 6.24 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 1.53 (s, 6H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ 183.91 (C), 168.72 (C), 148.61 (CH), 148.04 (C), 145.48 (C), 143.14 (C), 138.16 (CH), 137.69 (CH), 134.89 (CH), 133.56 (CH), 129.23 (CH), 124.36 (CH), 122.22 (CH), 121.17 (CH), 119.06 (CH), 115.12 (C), 92.23 (C), 29.55 (CH_3).

²²⁵ Spaenig, F.; Olivier, J.-H.; Prusakova, V.; Retailleau, P.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10859-10871.

$[(C^{\wedge}N)_2Ir(acac)C_6H_4C\equiv C]C_{28}H_{45}Si_2$ (**57**)



El compuesto **57** se preparó mediante una modificación del procedimiento descrito en la bibliografía.²²⁵ En un matraz seco de dos bocas se introducen **53** (87 mg, 0.108 mmol) y **46** (150 mg, 0.324 mmol) y se purga el sistema con argón. Se le añaden 18 mL de una mezcla benceno/ Et_3N en una proporción 5:1 (v/v) y la mezcla se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente durante 30 min. A continuación, se le añade $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (8 mg, 0.007 mmol) y CuI (2 mg, 0.012 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 h y posteriormente se concentra a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano- CH_2Cl_2 (2:3). El sólido obtenido se tritura con una mezcla hexano- CH_2Cl_2 (4:1) caliente, se filtra y se lava con hexano caliente varias veces, obteniéndose **57** (98 mg, 80 %) como un sólido amarillo. ^1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.65 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 7.93 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.84 (td, J = 7.7, 1.5 Hz, 2H), 7.65-7.55 (m, 4H), 7.54-7.48 (m, 3H), 7.32-7.23 (m, 2H), 7.17 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.86 (td, J = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 6.69 (td, J = 7.4, 1.3 Hz, 2H), 6.25 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 1.55 (s, 6H), 1.14 (s, 42H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ 183.94 (C), 168.74 (C), 148.65 (CH), 148.10 (C), 145.51 (C), 144.27 (C), 137.70 (CH), 134.94 (CH), 134.85 (CH), 133.58 (CH), 132.96 (CH), 132.34 (CH), 129.24 (CH), 124.59 (C), 124.37 (CH), 124.32 (C),

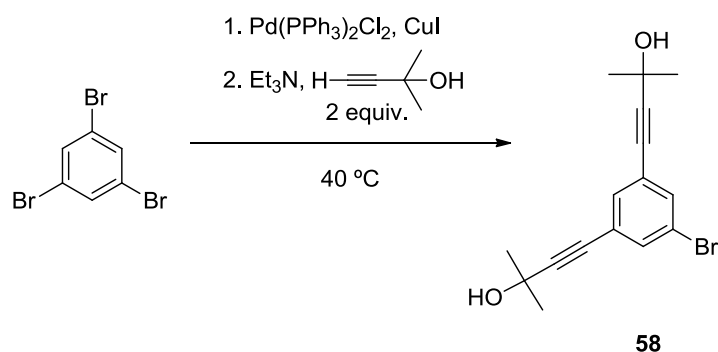
²²⁵ Spaenig, F.; Olivier, J.-H.; Prusakova, V.; Retailleau, P.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10859-10871.

122.24 (CH), 121.17 (CH), 121.06 (C), 119.07 (CH), 115.68 (C), 105.57 (C), 92.77 (C), 90.93 (C), 87.94 (C), 29.53 (CH₃), 18.83 (CH₃), 11.73 (CH). HRMS ESI: Calculada para C₆₃H₇₁IrN₂O₂Si₂ [M]⁺ 1136.4678; encontrada 1136.4727.

3.2. Preparación de los complejos heterodinucleares de Pt(II), Au(III) e Ir(III)

3.2.1. Preparación del complejo heterodinuclear de Pt(II) y Au(III) 61

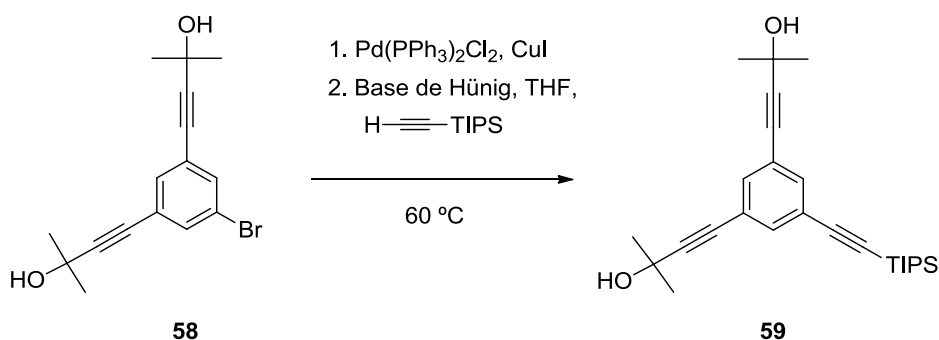
4,4'-(5-Bromo-1,3-fenileno)bis(2-metil-3-butin-2-ol) (58)



En un matraz seco se introducen Pd(PPh₃)₂Cl₂ (450 mg, 0.640 mmol), CuI (193 mg, 1.014 mmol) y el 1,3,5-tribromobenceno comercial (1.0 g, 3.17 mmol). Después de purgar el sistema con argón, se le añade Et₃N (13 mL) y 2-metil-3-butin-2-ol (533 mg, 6.34 mmol). La mezcla se calienta a 40 °C durante 48 h y posteriormente se concentra a presión reducida. El crudo de reacción se diluye CH₂Cl₂ y se filtra a través de una pequeña cantidad de gel de sílice lavando con CH₂Cl₂. Los extractos de CH₂Cl₂ se lavan con una disolución acuosa al 5 % de HCl, H₂O y una disolución acuosa saturada de NaCl. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-AcOEt (2:1), obteniéndose **58**²⁹⁴ (677 mg, 66 %) como un sólido amarillo. P. f.: 88-90 °C. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.55 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 7.46 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H), 2.01 (s, 2H), 1.66 (s, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 134.17 (CH), 133.43 (CH), 124.83 (C), 121.84 (C), 95.82 (C), 80.10 (C), 65.67 (C), 31.46 (CH₃). HRMS ESI: Calculada para C₁₆H₁₇O₂NaBr [M+Na]⁺ 343.0304; encontrada 343.0316.

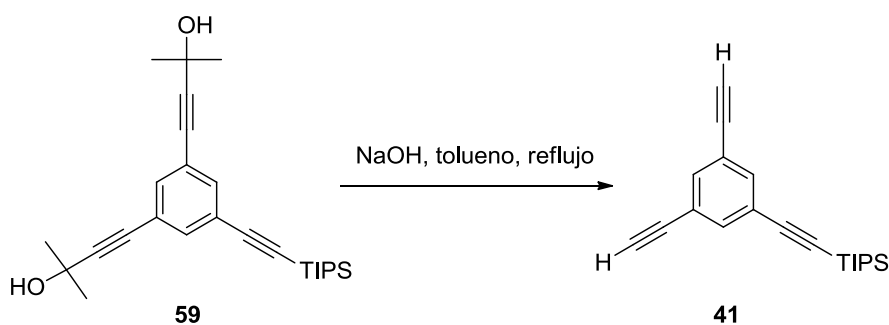
²⁹⁴ Juríček, M.; Felici, M.; Contreras-Carballada, P.; Lauko, J.; Bou, S. R.; Kouwer, P. H. J.; Brouwer, A. M.; Rowan A. E. *J. Mat. Chem.* **2011**, 21, 2104-2111.

4,4'-(5-((Triisopropilsilil)etnil)-1,3-fenileno)bis(2-metil-3-butin-2-ol) (59)

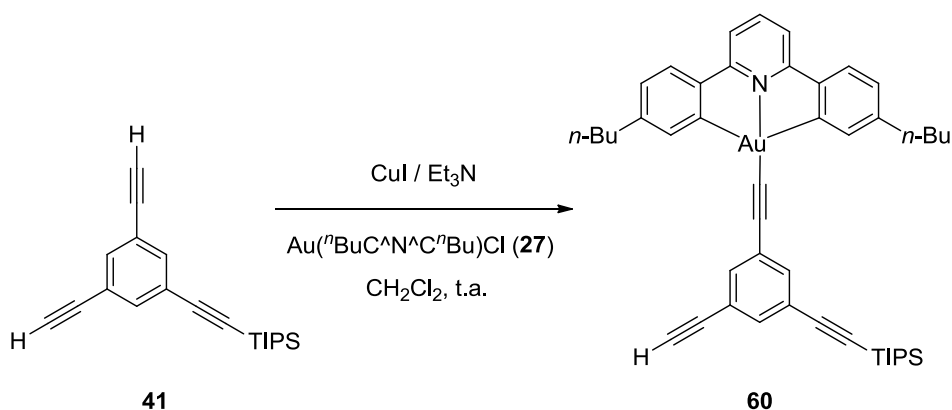


En un matraz seco se introducen $\text{Pd(PPh}_3\text{)}_2\text{Cl}_2$ (218 mg, 0.31 mmol), CuI (90 mg, 0.468 mmol) y **58** (500 mg, 1.56 mmol). Después de purgar el sistema con argón, se le añade *N*-etildiisopropilamina (base de Hünig) (20 mL), THF (3 mL) y triisopropilsililacetileno (427 mg, 2.34 mmol). La mezcla se calienta a 60 °C durante 48 h y posteriormente se concentra a presión reducida. El crudo de reacción se diluye con H_2O y CH_2Cl_2 y se separan las fases. Se extrae la fase acuosa con CH_2Cl_2 varias veces y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica resultante se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-AcOEt (3:1), obteniéndose **59**²⁹⁴ (576 mg, 87 %) como un sólido amarillo. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.44 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 7.40 (t, J = 1.5 Hz, 1H), 1.95 (s, 2H), 1.60 (s, 12H), 1.12 (s, 21H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , DEPT-135) δ 134.70 (CH), 134.42 (CH), 124.21 (C), 123.41 (C), 105.28 (C), 95.03 (C), 92.33 (C), 80.75 (C), 65.71 (C), 31.53 (CH_3), 18.78 (CH_3), 11.40 (CH). HRMS ESI: Calculada para $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{NaSi}$ $[\text{M}]^+$ 445.2533; encontrada 445.2533.

²⁹⁴ Juríček, M.; Felici, M.; Contreras-Carballada, P.; Lauko, J.; Bou, S. R.; Kouwer, P. H. J.; Brouwer, A. M.; Rowan A. E. *J. Mat. Chem.* **2011**, *21*, 2104-2111.

((3,5-dietinilfenil)etnil)triisopropilsilano (41)

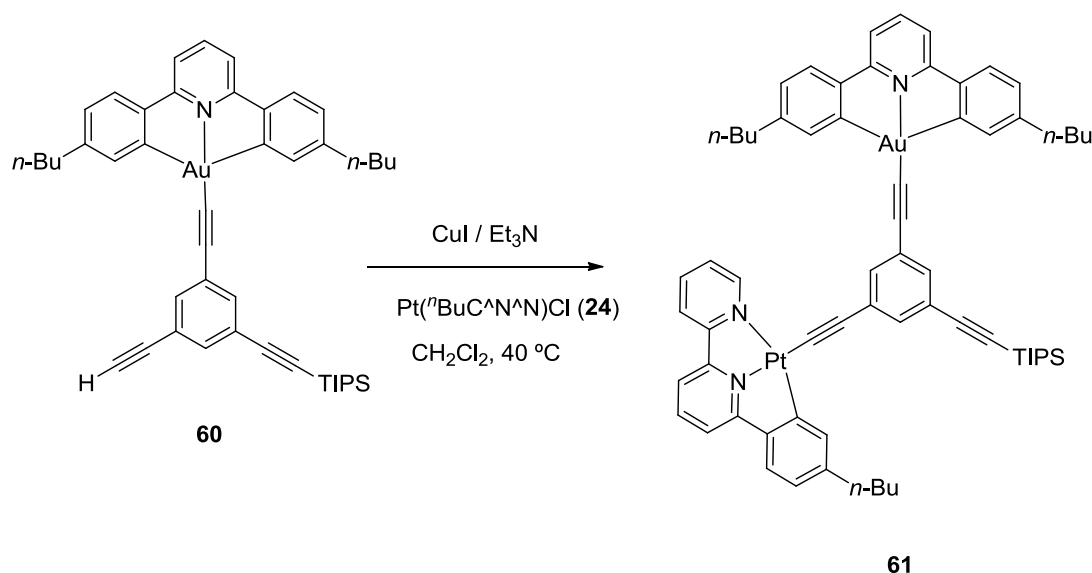
A una mezcla formada por **59** (758 mg, 1.79 mmol) y NaOH previamente triturado (1.432 g, 35 mmol) se le añade 100 mL de tolueno y se calienta a reflujo durante una noche. Seguidamente se añade más NaOH triturado (500 mg, 12.5 mmol) y se calienta a reflujo durante 24 h. El crudo de reacción se filtra a presión reducida (para eliminar el exceso de NaOH) y posteriormente se diluye con H₂O y se separan las fases. Se extrae la fase acuosa con CH₂Cl₂ varias veces y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente hexano, obteniéndose **41**²⁹⁴ (460 mg, 84 %) como un aceite anaranjado. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.58-7.50 (m, 3H), 3.09 (s, 2H), 1.12 (s, 21H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 135.57 (CH), 135.07 (CH), 124.29 (C), 122.77 (C), 104.81 (C), 92.72 (C), 81.81 (C), 78.43 (C), 18.62 (CH₃), 11.25 (CH). HRMS EI: Calculada para C₂₁H₂₆Si [M]⁺ 306.1804; encontrada 306.1794.

[(ⁿBuCⁿNⁿCⁿBu)AuC≡C]C₁₉H₂₅Si (60)

²⁹⁴ Juríček, M.; Felici, M.; Contreras-Carballada, P.; Lauko, J.; Bou, S. R.; Kouwer, P. H. J.; Brouwer, A. M.; Rowan A. E. *J. Mat. Chem.* **2011**, 21, 2104-2111.

En un tubo sellado seco se introducen **27** (200 mg, 0.348 mmol), **41** (89 mg, 0.290 mmol), Et₃N (1.2 mL), CuI (14 mg, 0.078 mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (16 mL). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se agita a temperatura ambiente durante 24 h. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (3:1), obteniéndose **60** (127 mg, 52 %) como un sólido amarillo. El compuesto se descompone por encima de 188 °C. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 7.86 (s, 2H), 7.79 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.69 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.51 (s, 1H), 7.46 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.06 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 3.08 (s, 1H), 2.65 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 1.73-1.57 (m, 4H), 1.48-1.32 (m, 4H), 1.14 (s, 21H), 0.95 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, DEPT-135) δ 166.98 (C), 165.09 (C), 147.51 (C), 146.55 (C), 142.07 (CH), 136.82 (CH), 135.62 (CH), 135.14 (CH), 133.68 (CH), 127.65 (C), 126.86 (CH), 125.25 (CH), 124.01 (C), 122.46 (C), 116.04 (CH), 105.94 (C), 99.48 (C), 94.84 (C), 91.71 (C), 82.80 (C), 77.77 (CH), 36.21 (CH₂), 33.49 (CH₂), 22.62 (CH₂), 18.82 (CH₃), 14.13 (CH₃), 11.48 (CH). HRMS MALDI: Calculada para C₄₆H₅₃AuNSi [M+H]⁺: 844.3607; encontrada 844.3609.

[(ⁿBuC^N^NⁿBu)AuC≡C][(ⁿBuC^N^NⁿBu)PtC≡C]C₁₇H₂₄Si (61**)**

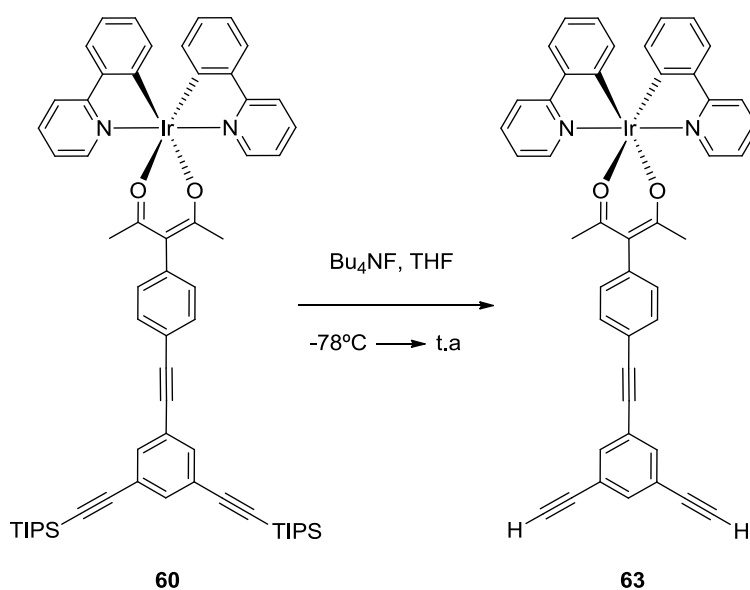


En un tubo sellado seco se introducen **24** (34 mg, 0.065 mmol), **60** (50 mg, 0.059 mmol), Et₃N (0.4 mL), CuI (2 mg, 0.010 mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (7 mL). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se agita a 40 °C durante

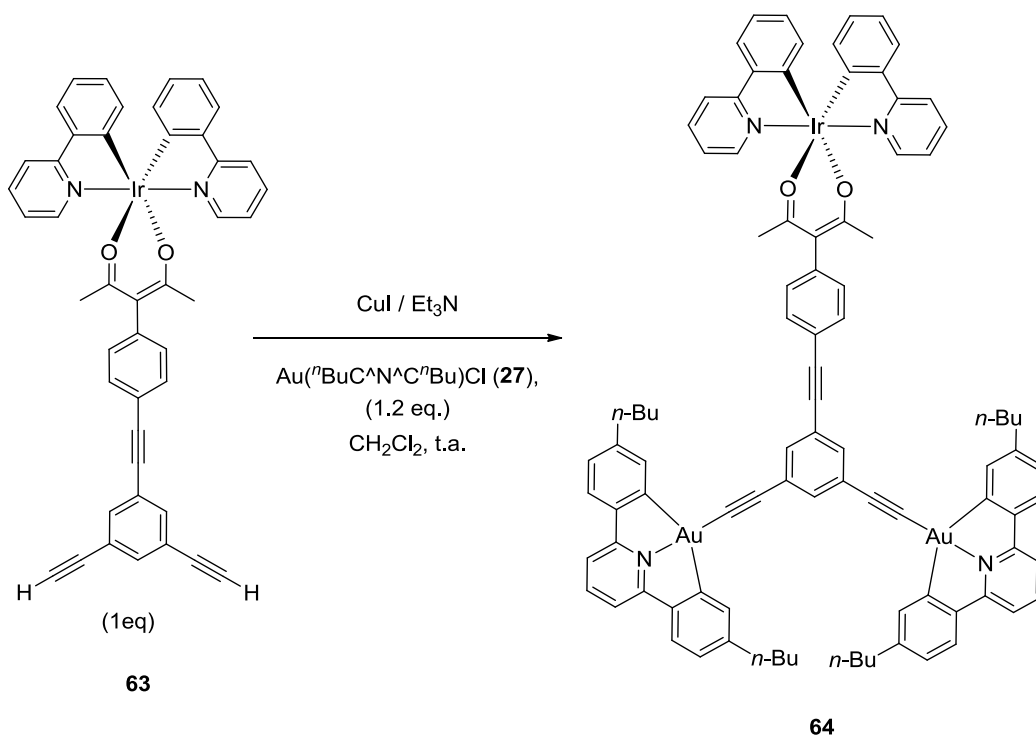
48 h. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (1:3). A continuación, el sólido obtenido se tritura con una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (10:1) caliente, se filtra y se lava con hexano caliente varias veces, obteniéndose **61** (60 mg, 77 %) como un sólido naranja rojizo. ¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.17 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 8.05 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.92 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.88-7.76 (m, 4H), 7.74-7.66 (m, 2H), 7.64-7.45 (m, 7H), 7.41 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.08 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 2H), 6.92 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 2.73-2.56 (m, 6H), 1.75-1.57 (m, 6H), 1.48-1.30 (m, 6H), 1.01-0.85 (m, 9H). ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂, DEPT-135) δ 167.21 (C), 165.78 (C), 165.19 (C), 158.53 (C), 154.86 (C), 151.76 (CH), 147.74 (C), 147.21 (C), 147.14 (C), 144.88 (C), 142.82 (C), 142.62 (CH), 139.24 (CH), 138.84 (CH), 136.97 (CH), 134.79 (CH), 134.05 (CH), 132.19 (CH), 129.76 (C), 128.02 (CH), 127.23 (C), 127.15 (CH), 125.63 (CH), 124.94 (CH), 124.21 (CH), 123.71 (C), 123.23 (CH), 118.64 (CH), 117.91 (CH), 116.65 (CH), 109.33 (C), 107.40 (C), 104.82 (C), 100.61 (C), 93.52 (C), 90.64 (C), 36.47 (CH₂), 36.40 (CH₂), 34.04 (CH₂), 33.94 (CH₂), 22.99 (CH₂), 22.91 (CH₂), 18.93 (CH₃), 14.28 (CH₃), 14.23 (CH₃), 11.85 (CH). HRMS MALDI: Calculada para C₆₆H₇₁AuN₃PtSi [M+H]⁺: 1325.4729; encontrada 1325.4721.

3.2.2. Preparación del complejo heterodinuclear de Au(III) e Ir(III) **65**

[(C[^]N)₂Ir(acac)C₆H₄C≡C]C₁₀H₅ (**63**)



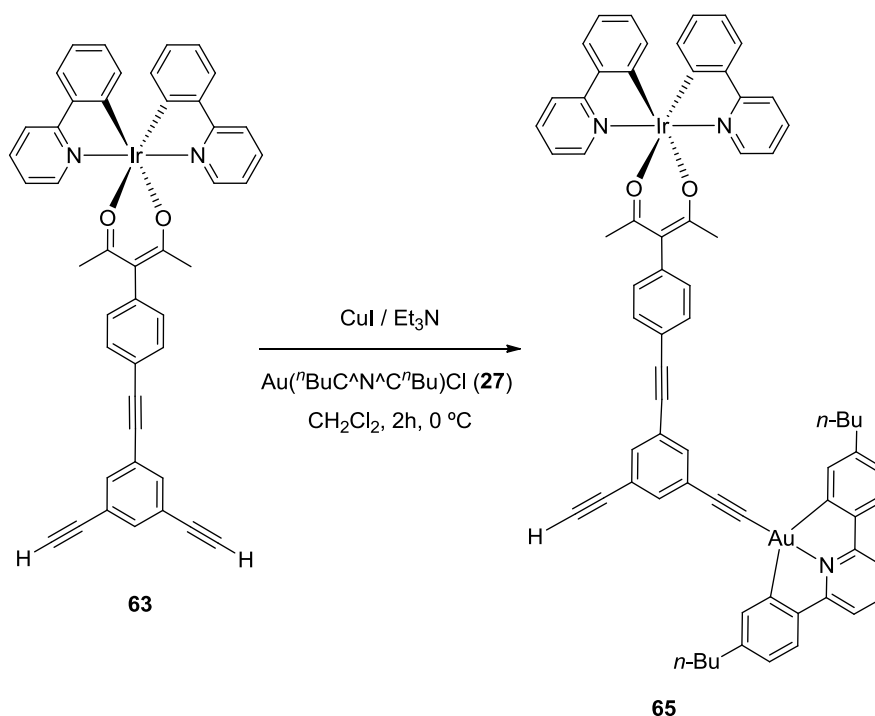
Se introduce **60** (70 mg, 0.062 mmol) en un matraz seco y se purga el sistema con argón. Se añaden 7 mL de THF anhidro y se enfría la mezcla a -78 °C. A continuación, se adiciona una disolución 1 M de Bu₄NF (0.2 mL, 0.185 mmol) en THF y se deja que la mezcla alcance en el baño la temperatura ambiente. Pasado este tiempo (aproximadamente 3 h), la mezcla se concentra a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (2:3). El sólido obtenido se lava con hexano caliente varias veces, obteniéndose **63** (38 mg, 74 %) como un sólido amarillo. El complejo se descompone por encima de 150 °C. ¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.65 (ddd, *J* = 5.8, 1.5, 0.8 Hz, 2H), 7.93 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.88-7.79 (m, 2H), 7.66-7.58 (m, 4H), 7.58-7.49 (m, 3H), 7.28 (ddd, *J* = 7.3, 5.8, 1.5 Hz, 2H), 7.22-7.14 (m, 2H), 6.87 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 6.70 (td, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 2H), 6.26 (dd, *J* = 7.6, 0.8 Hz, 2H), 3.20 (s, 2H), 1.56 (s, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂, DEPT-135) δ 183.92 (C), 168.74 (C), 148.64 (CH), 148.08 (C), 145.51 (C), 144.39 (C), 137.71 (CH), 135.46 (CH), 135.35 (CH), 133.58 (CH), 132.97 (CH), 132.38 (CH), 129.24 (CH), 124.68 (C), 124.37 (CH), 123.39 (C), 122.24 (CH), 121.18 (CH), 120.92 (C), 119.07 (CH), 115.67 (C), 91.30 (C), 87.58 (C), 82.01 (C), 78.89 (CH), 29.53 (CH₃). HRMS MALDI: Calculada para C₄₅H₃₁IrN₂O₂ [M]⁺ 824.2012; encontrada 824.2025.



En un tubo sellado seco se introduce **27** (31 mg, 0.055 mmol), **63** (38 mg, 0.046 mmol), Et₃N (0.2 mL), CuI (2 mg, 0.012 mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (3 mL). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se agita a temperatura ambiente durante 24 h. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente un gradiente de una mezcla hexano-CH₂Cl₂ de 1:1 a 0:1. El sólido obtenido se tritura con una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (4:1) caliente, se filtra y se lava con hexano caliente varias veces, obteniéndose **64** (20 mg, 38 %) como un sólido amarillo. ¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.66 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 7.98-7.76 (m, 11H), 7.72 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 7.66-7.53 (m, 4H), 7.49 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.41 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.33-7.24 (m, 2H), 7.19 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.08 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 6.86 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.69 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.26 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.66 (t, *J* = 7.7 Hz, 8H), 1.66 (m, 8H), 1.56 (s, 6H), 1.54-1.33 (m, 8H), 1.02-0.86 (m, 12H). ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂, DEPT-135) δ 184.00 (C), 168.74 (C), 167.23 (C), 165.32 (C), 148.67 (CH), 148.18 (C), 147.90 (C), 147.10 (C), 145.53 (C), 143.91 (C), 142.66 (CH), 137.70 (CH), 137.00 (CH), 134.61 (CH), 133.59 (CH), 133.46 (CH), 132.88 (CH), 132.36 (CH), 129.23 (CH), 127.72 (C), 127.22 (CH), 125.61 (CH), 124.37 (CH), 123.83 (C), 122.25 (CH), 121.62 (C), 121.15 (CH), 119.06 (CH), 116.59 (CH),

115.75 (C), 100.32 (C), 94.37 (C), 90.00 (C), 89.13 (C), 36.47 (CH₂), 33.93 (CH₂), 29.54 (CH₃), 22.93 (CH₂), 14.23 (CH₃). HRMS MALDI: Calculada para C₉₅H₈₃Au₂IrN₄O₂ [M]⁺ 1898.5481; encontrada 1898.5440.

[(ⁿBuC[^]N[^]CⁿBu)Au≡C][((C[^]N)₂Ir(acac)C₆H₄C≡C)C₈H₄ (65**)**

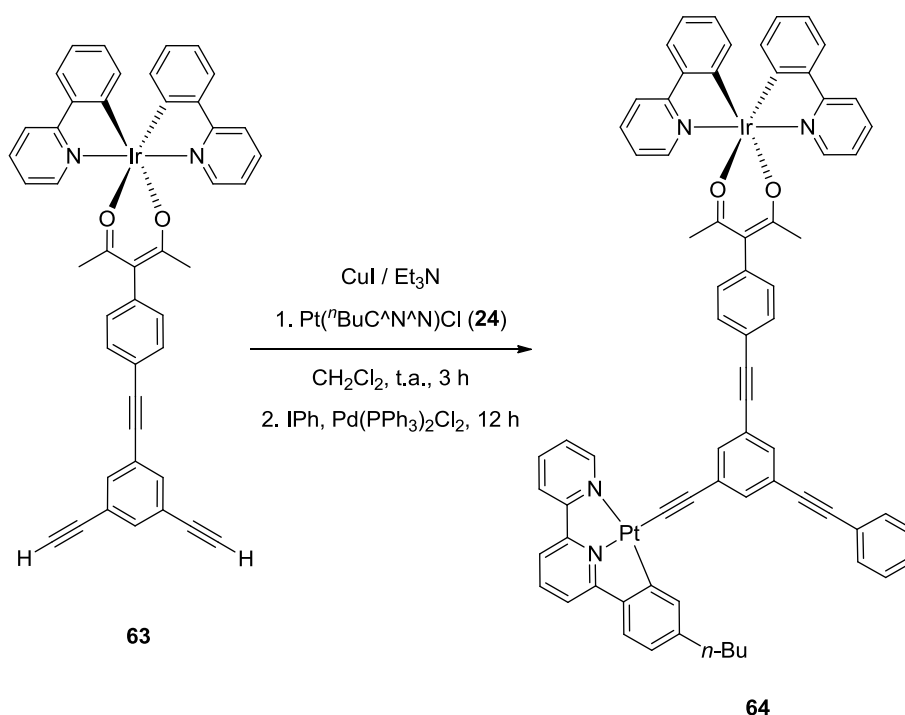


En un tubo sellado seco se introducen **63** (73 mg, 0.088 mmol), **27** (30 mg, 0.052 mmol), Et₃N (0.5 mL), CuI (3 mg, 0.014 mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (5 mL). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se agita a 10 °C durante 3 h. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente un gradiente de una mezcla hexano-CH₂Cl₂ de 1:1 a 0:1. El sólido obtenido se recrystaliza mediante difusión lenta de Et₂O en una disolución del compuesto en CH₂Cl₂, lo que proporciona **65** (30 mg, 42 %) como un sólido amarillo. ¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.66 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H), 7.93 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.89-7.79 (m, 5H), 7.75 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.69 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.64-7.49 (m, 7H), 7.42 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.29 (ddd, *J* = 7.2, 5.8, 1.4 Hz, 2H), 7.18 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.10 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 2H), 6.86 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 2H), 6.70 (td, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 2H), 6.26 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.20 (s, 1H), 2.73-2.60 (m, 4H), 1.74-1.59 (m, 4H), 1.55 (s, 6H), 1.40 (m, 4H), 0.96 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂, DEPT-135) δ 183.90 (C), 168.66 (C), 167.05 (C), 165.21 (C), 148.60

(CH), 148.07 (C), 147.80 (C), 147.05 (C), 145.47 (C), 144.10 (C), 142.64 (CH), 137.68 (CH), 136.80 (CH), 135.30 (CH), 135.20 (CH), 133.54 (CH), 133.40 (CH), 132.89 (CH), 132.34 (CH), 129.20 (CH), 128.01 (C), 127.24 (CH), 125.61 (CH), 124.34 (CH), 124.20 (C), 122.95 (C), 122.23 (CH), 121.21 (C), 121.14 (CH), 119.04 (CH), 116.59 (CH), 115.66 (C), 99.65 (C), 95.48 (C), 88.33 (C), 82.71 (C), 78.19 (CH), 36.43 (CH₂), 33.88 (CH₂), 29.53 (CH₃), 22.94 (CH₂), 14.20 (CH₃). HRMS MALDI: Calculada para C₇₀H₅₇AuIrN₃O₂ [M]⁺ 1361.3746; encontrada 1361.3733.

3.2.3. Preparación del complejo heterodinuclear de Pt(II) e Ir(III) 66

$[(C^{\wedge}N)_2Ir(acac)C_6H_4C\equiv C][(^nBuC^{\wedge}N^{\wedge}N)PtC\equiv C]C_{14}H_8$ (**66**)

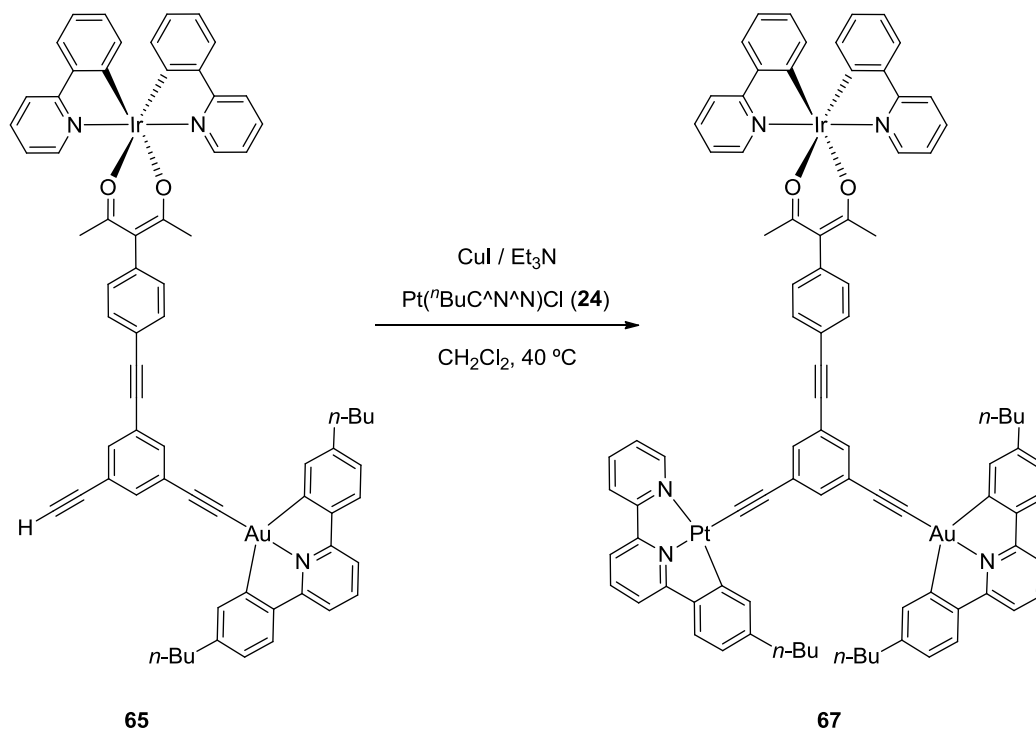


En un matraz seco de dos bocas se introducen **63** (40 mg, 0.049 mmol), **24** (13 mg, 0.024 mmol) y CuI (1 mg, 0.007 mmol) y se purga el sistema con argón. Se le añaden 0.3 mL de Et₃N y 5 mL de CH₂Cl₂ anhidro. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 h. A continuación, se añade Pd(PPh₃)₂Cl₂ (3 mg, 0.004 mmol) y yodobenceno (183 mg, 0.9 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante una noche y posteriormente se concentra a presión reducida. El crudo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente un gradiente de una mezcla hexano-CH₂Cl₂ de 1:1 a 0:1. El sólido obtenido se tritura con una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (4:1) caliente, se filtra y se lava con hexano caliente

varias veces, obteniéndose **66** (22 mg, 65 %) como un sólido naranja. ^1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.17 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 8.66 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 8.06 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.98- 7.09 (m, 27H), 6.93 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 6.86 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.69 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 6.26 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.71-2.57 (m, 2H), 1.74-1.60 (m, 2H), 1.57 (s, 6H), 1.51-1.34 (m, 2H), 1.02-0.90 (m, 3H). Dada la baja solubilidad del complejo **66** y el equipo disponible para la realización del espectro de ^{13}C -RMN (Bruker AC 300 Mhz, tiempo de adquisición de 8h), no se observan las señales de algunos de los carbonos. Las señales que se indican a continuación son las que se pueden asignar de forma inequívoca a dicho compuesto. ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 183.95, 168.70, 148.62, 148.12, 145.50, 139.25, 137.71, 133.57, 132.89, 132.35, 132.05, 131.97, 129.22, 128.86, 124.36, 122.24, 121.17, 119.06, 89.10, 36.40, 34.02, 29.56, 23.05, 14.31. HRMS MALDI: Calculada para $\text{C}_{71}\text{H}_{53}\text{IrN}_4\text{NaO}_2\text{Pt}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1404.3347; encontrada 1404.3347. Calculada para $\text{C}_{71}\text{H}_{53}\text{IrN}_4\text{O}_2\text{Pt}$ $[\text{M}]^+$ 1381.3450; encontrada 1381.3400.

3.3. Preparación del complejo trimetálico de Pt(II), Au(III) e Ir(III) **67**

$[(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}^n\text{Bu})\text{AuC}\equiv\text{C}][(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\text{acac})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C}][(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{PtC}\equiv\text{C}]\text{C}_6\text{H}_3$ (**67**)

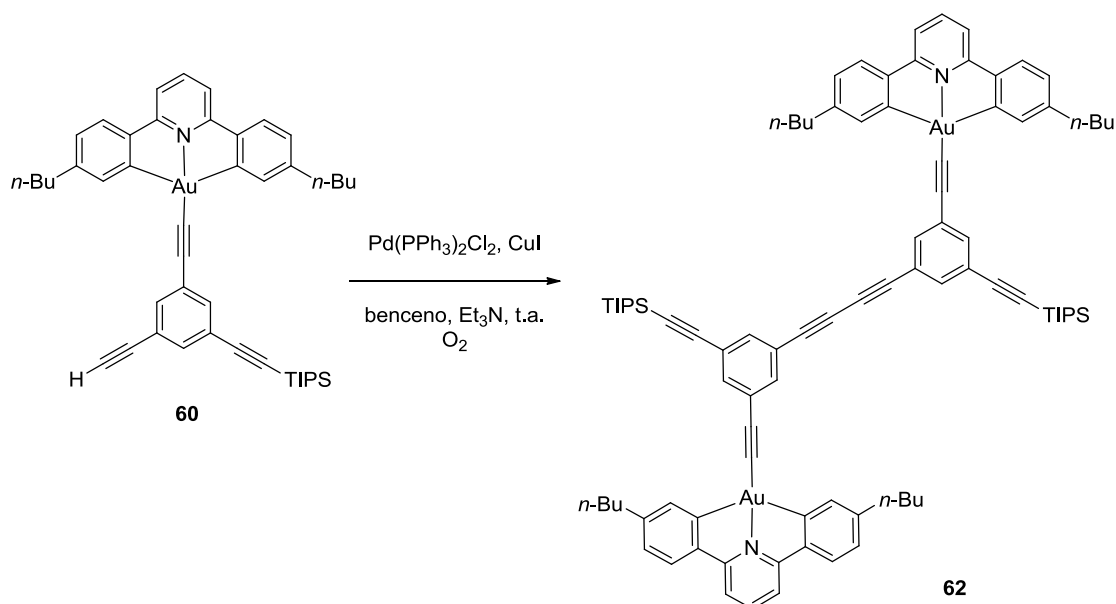


En un tubo sellado seco se introducen **65** (15 mg, 0.011 mmol), **24** (6 mg, 0.010 mmol), Et_3N (0.3 mL), CuI (1 mg, 0.005 mmol) y CH_2Cl_2 anhidro (3 mL). A continuación, la

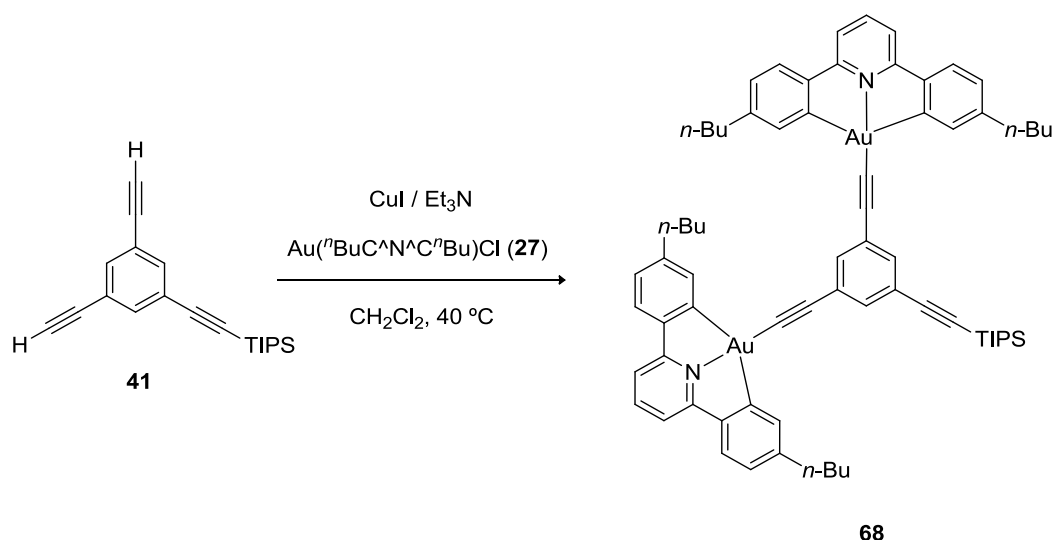
mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se calienta a 40 °C durante 48 h. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando alúmina y empleando como eluyente un gradiente de una mezcla hexano-CH₂Cl₂ de 1:1 a 0:1. El sólido obtenido se tritura con una mezcla hexano-CH₂Cl₂ (4:1) caliente, se filtra y se lava con hexano caliente varias veces, obteniéndose **67** (10 mg, 49 %) como un sólido naranja. ¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.21 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 8.66 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 8.06 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.99-7.77 (m, 9H), 7.78-7.69 (m, 2H), 7.66-7.46 (m, 11H), 7.42 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.37-7.23 (m, 3H), 7.18 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 6.86 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.69 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.26 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.73-2.59 (m, 6H), 1.77-1.60 (m, 6H), 1.57 (s, 6H), 1.50 -1.32 (m, 6H), 1.02-0.87 (m, 9H). Dada la baja solubilidad del complejo **67** y el equipo disponible para la realización del espectro de ¹³C-RMN (Bruker AC 300 Mhz, tiempo de adquisición de 14h), no se observan las señales de algunos de los carbonos. Las señales que se indican a continuación son las que se pueden asignar de forma inequívoca a dicho compuesto. ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 184.02, 168.73, 167.24, 166.01, 165.33, 158.60, 154.94, 151.94, 148.68, 148.20, 147.90, 147.32, 147.16, 145.53, 144.88, 143.76, 142.70, 142.66, 139.33, 137.70, 137.04, 133.59, 132.85, 132.33, 131.82, 129.84, 129.30, 129.22, 128.16, 127.34, 127.21, 125.59, 124.98, 124.36, 124.30, 123.48, 123.10, 122.25, 121.80, 121.14, 119.05, 118.73, 117.76, 116.60, 115.76, 100.74, 93.39, 89.62, 89.51, 36.49, 36.41, 34.04, 33.97, 29.54, 23.01, 22.94, 14.28, 14.23. HRMS MALDI: Calculada para C₉₀H₇₅AuIrN₅O₂Pt [M]⁺ 1842.4870; encontrada 1842.4845.

3.4. Preparación de los complejos dinucleares de Au(III) **62** y **68**

$[(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}^n\text{Bu})\text{AuC}\equiv\text{C}]_2\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{Si}_2$ (**62**)



En un matraz seco de dos bocas se introducen **60** (40 mg, 0.047 mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.33 mg, 0.00047 mmol), CuI (0.09 mg, 0.00047 mmol) y 18 mL de una mezcla benceno/ Et_3N en una proporción 5:1 (v/v). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con aire durante 3 min y se agita a temperatura ambiente durante una noche. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente un gradiente de una mezcla hexano- CH_2Cl_2 de 3:2 a 0:1, obteniéndose **62** (38 mg, 96 %) como un sólido amarillo. El compuesto se descompone por encima de 230 °C. ^1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.837.74 (m, 6H), 7.71 (d, J = 1.5 Hz, 4H), 7.58 (t, J = 1.5 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.36 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.06 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 4H), 2.71-2.60 (m, 8H), 1.73-1.59 (m, 8H), 1.49-1.34 (m, 8H), 1.17 (s, 42H), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 12H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ 167.12 (C), 165.29 (C), 147.84 (C), 147.06 (C), 142.62 (CH), 136.86 (CH), 136.28 (CH), 135.56 (CH), 134.26 (CH), 128.14 (C), 127.26 (CH), 125.63 (CH), 124.58 (C), 122.37 (C), 116.59 (CH), 105.83 (C), 99.49 (C), 95.92 (C), 92.63, 81.05 (C), 74.54 (C), 36.45 (C), 33.88 (CH_2), 22.94 (CH_2), 18.87 (CH_3), 14.23 (CH_3), 11.77 (CH). HRMS MALDI: Calculada para $\text{C}_{92}\text{H}_{102}\text{Au}_2\text{N}_2\text{NaSi}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1707.6805; encontrada 1707.6821.

$$[(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}^n\text{Bu})\text{AuC}\equiv\text{C}]_2\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{Si} \text{ (68)}$$


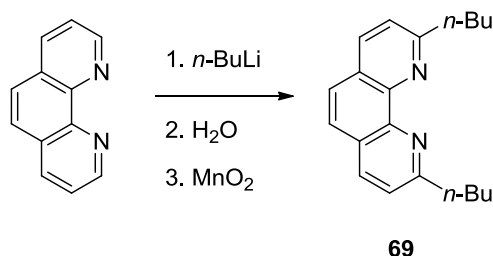
En un tubo sellado seco se introducen **27** (200 mg, 0.352 mmol), **41** (45 mg, 0.147 mmol), Et₃N (1.2 mL), CuI (15 mg, 0.04 mmol) y CH₂Cl₂ anhidro (16 mL). A continuación, la mezcla de reacción se burbujea con argón durante 3 min y se calienta a 45 °C durante 48 h. El crudo obtenido se concentra a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente un gradiente de una mezcla hexano-CH₂Cl₂ de 4:1 a 0:1, obteniéndose **68** (195 mg, 96 %) como un sólido amarillo. El producto se descompone por encima de 275 °C. ¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.85 (m, 6H), 7.78 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.43 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.09 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 4H), 2.66 (t, *J* = 7.7 Hz, 8H), 1.73-1.56 (m, 8H), 1.46-1.33 (m, 8H), 1.18 (s, 21H), 0.93 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H). ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂, DEPT-135) δ 167.20 (C), 165.38 (C), 147.95 (C), 147.11 (C), 142.66 (CH), 137.05 (CH), 134.64 (CH), 133.93 (CH), 127.50 (C), 127.23 (CH), 125.59 (CH), 123.98 (C), 116.57 (CH), 106.81 (C), 100.36 (C), 94.12 (C), 91.29 (C), 36.44 (CH₂), 33.92 (CH₂), 22.88 (CH₂), 18.90 (CH₃), 14.21 (CH₃), 11.81 (CH). HRMS MALDI: Calculada para C₇₁H₇₈Au₂N₂Si [M+H]⁺ 1381.5338; encontrada 1381.5295.

CAPÍTULO II: Complejos luminiscentes de Cu(I)

Para la preparación de los correspondientes complejos se han utilizado los siguientes reactivos comerciales: $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (Aldrich), 1,10-fenantrolina (Fluka), 1,10-fenantrolina-5,6-diona (Aldrich), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Fluka), 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Aldrich), 1,2-bis(difenilfosfino)etano (Aldrich), 1,3-bis(difenilfosfino)propano (Aldrich), 1,4-bis(difenilfosfino)butano (Acros), 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo (Aldrich), 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (Aldrich).

1. Preparación de las fenantrolinas 69 y 70

2,9-di-*n*-butil-1,10-fenantrolina (69)



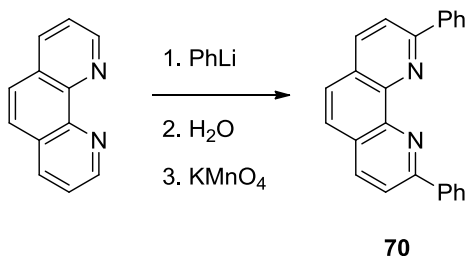
La 2,9-di-*n*-butil-1,10-fenantrolina (**69**) se preparó de acuerdo con procedimiento descrito en la bibliografía.²⁹⁹ Una disolución de 1,10-fenantrolina (0.720 g, 4 mmol) en tolueno anhidro (14 mL) se enfría a 0 °C bajo argón y seguidamente se le añade gota a gota una disolución 0.8 M de *n*-BuLi (1.03 g, 16 mmol). Una vez terminada la adición, la mezcla roja obtenida se deja que alcance la temperatura ambiente y se mantiene bajo agitación durante una noche. Transcurrido este tiempo, la mezcla se enfría a 0 °C y se añade 20 mL de H₂O poco a poco. La fase acuosa se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) y se combinan los extractos orgánicos. Seguidamente se añade 40 g de MnO₂ activado dando lugar a una disolución de color amarillo. La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla se filtra a presión reducida. El filtrado obtenido se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano/AcOEt (1:1), lo que proporciona **69**³⁰⁰ como un sólido blanco (655 mg, 56 %). ¹H-RMN (400 MHz,

²⁹⁹ Dietrich-Buchecker, C. O.; Marno, P. O.; Sauvage, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5291-5294.

³⁰⁰ Pallenberg, A. J.; Koenig, K. S.; Barnhart, D. M. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2833-2840.

CDCl_3) δ 8.09 (d, , $J = 8.2$ Hz, 2H) 7.66 (s, 2H), 7.48 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 3.19 (t, $J = 8.1$ Hz, 4H), 1.92-1.85 (m, 4H), 1.56-1.41 (m, 4H), 0.96 (t, $J = 7.4$, 6H).

2,9-di-fenil-1,10-fenantrolina (70)



La 2,9-di-fenil-1,10-fenantrolina (**70**) se preparó de acuerdo con procedimiento descrito en la bibliografía.²⁹⁹ Una disolución de 1,10-fenantrolina (1 g, 6 mmol) en tolueno anhidro (20 mL) se enfría a 0 °C bajo argón y seguidamente se le añade gota a gota una disolución 1.8 M de PhLi (2 g, 24 mmol). La mezcla cambia de color amarillo a rojo oscuro. Una vez terminada la adición se deja alcanzar la temperatura ambiente y se mantiene bajo agitación durante una noche. Transcurrido este tiempo, la mezcla se enfría a 0 °C y se añade 30 mL de H₂O poco a poco (la mezcla se vuelve de color amarillo). La fase acuosa se extrae con CH₂Cl₂ (3 x 30 mL) y se combinan los extractos orgánicos. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se disuelve en acetona y se enfría en un baño de hielo. A continuación se añade gota a gota una disolución saturada de KMnO₄ en acetona hasta que la mezcla de reacción tomó un color púrpura. El MnO resultante se filtró a presión reducida. El filtrado obtenido se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto obtenido se purifica mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y empleando como eluyente una mezcla hexano/AcOEt (2:1), obteniéndose **70**³⁰¹ (808 mg, 41 %) como un sólido amarillo anaranjado. ¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.50-8.43 (m, 4H), 8.34 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.17 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.68-7.59 (m, 4H), 7.57-7.50 (m, 2H).

²⁹⁹ Dietrich-Buchecker, C. O.; Marno, P. O.; Sauvage, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5291-5294.

³⁰¹ Brink, G.J.T.; Arends, I.W.C.E.; Hoogenraad, M.; Verspui, G.; Sheldon, R. A. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1341-1652.

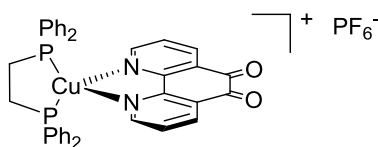
2. Procedimiento general de síntesis de los complejos $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$

Los complejos **71-98** se prepararon de forma similar al procedimiento descrito en la bibliografía.^{263,268,275} En un matraz seco se introducen $[Cu(MeCN)_4]PF_6$ (0.188 mmol, 1 equiv.), la fosfina correspondiente (1 equiv. para las bidentadas; 2 equiv. para PPh_3) y la fenantrolina correspondiente (1 equiv.). Después de purgar el sistema con argón se añade 20 mL de CH_2Cl_2 anhidro y se agita a temperatura ambiente durante 1 h y 30 min. Transcurrido este tiempo, se añade Et_2O a la mezcla de reacción dando lugar a la precipitación de un sólido. El complejo obtenido se filtra a presión reducida y se lava con Et_2O . Se recrystaliza en CH_2Cl_2/Et_2O .

En los espectros de RMN de la mayoría de los complejos $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ se observa productos de la reacción de desproporción en disolución de dichos complejos, lo que ha impedido en algunos de los casos la asignación de las señales de RMN. No obstante, los espectros de todos los complejos se encuentran recogidos en la *Recopilación de espectros de RMN*.

3. Datos experimentales de los complejos $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$

$[Cu(1,10\text{-fenantrolina-5,6-diona})(dppe)]PF_6$ (**71**)



El compuesto **71** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ como un sólido verde (69 %). 1H -RMN (300 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ 8.99 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 8.77 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 8.00 (dd, $J = 5.1, 7.9$ Hz, 2H), 7.59-7.34 (m, 20H), 2.92 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H). ^{13}C -RMN (75 MHz, $(CD_3)_2CO$, DEPT-135) δ 177.36 (s, C), 155.47 (s, CH), 151.96 (s, C), 138.39 (s, CH), 133.26 (t, $J = 8.3$ Hz, CH), 133.15 (t, $J = 15.8$ Hz, C), 131.48 (s, CH), 131.30 (s, C), 130.23 (t, $J = 5.0$ Hz, CH), 128.65 (s, CH), 25.87 (t, J

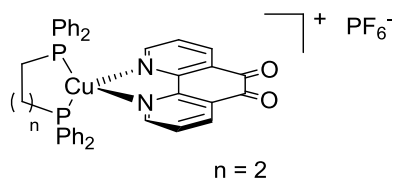
²⁶³ Kuang, S. M.; Cuttall, D. G.; McMillin, D. R.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3313-3322.

²⁶⁸ Saito, K.; Arai, T.; Takahashi, N.; Tsukuda, T.; Tsubomura, T. *Dalton Trans.* **2004**, 4444-4448.

²⁷⁵ Saito, K.; Tsukuda, T.; Tsubomura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 437-441.

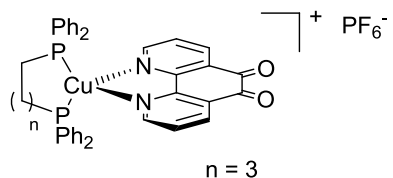
= 19.2 Hz, CH₂). HRMS ESI: Calculada para C₃₈H₃₀CuN₂O₂P₂ [M-PF₆]⁺ 671.1073; encontrada 671.1055.

[Cu(1,10-fenantrolina-5,6-diona)(dppp)]PF₆ (72)



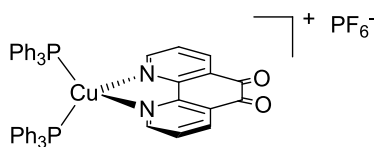
El compuesto **72** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* [Cu(N[^]N)(P[^]P)]PF₆ como un sólido marrón oscuro (90 %). ¹H-RMN (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ 9.03 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 8.73 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.94 (dd, *J* = 7.9, 5.2 Hz, 2H), 7.46-7.28 (m, 20H), 2.95-2.86 (m, 4H), 2.48-2.22 (m, 2H). ¹³C-RMN (75 MHz, (CD₃)₂CO, DEPT-135) δ 177.40 (s, C), 155.23 (s, CH), 151.76 (t, *J* = 2.2 Hz, C), 138.15 (s, CH), 134.43 (t, *J* = 16.4 Hz, C), 132.97 (t, *J* = 7.9 Hz, CH), 131.25 (s, C), 131.09 (s, CH), 129.91 (t, *J* = 4.6 Hz, CH), 128.55 (s, CH), 28.48 (t, *J* = 9.0 Hz, CH₂), 20.36 (t, *J* = 4.4 Hz, CH₂). HRMS ESI: Calculada para C₃₉H₃₂CuN₂O₂P₂ [M-PF₆]⁺ 685.1229; encontrada 685.1226.

[Cu(1,10-fenantrolina-5,6-diona)(dppb)]PF₆ (73)



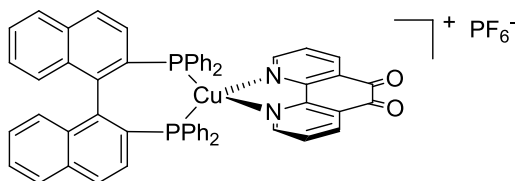
El compuesto **73** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* [Cu(N[^]N)(P[^]P)]PF₆ como un sólido marrón (87 %). ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8.65 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H), 8.42 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.75 (dd, *J* = 7.9, 5.4 Hz, 2H), 7.38-7.02 (m, 20H), 2.65-2.46 (m, 4H), 1.74-1.57 (m, 4H). ¹³C-RMN (75 MHz, (CD₃)₂CO, DEPT-135) δ 177.37 (s, C), 155.00 (s, CH), 151.41 (s, C), 137.95 (s, CH), 134.42 (t, *J* = 16.2 Hz, C), 132.95 (t, *J* = 7.0 Hz, CH), 130.88 (s, CH), 129.84 (t, *J* = 4.5 Hz, CH), 128.39 (s, C), 24.54 (t, *J* = 5.6 Hz, CH₂), 23.97 (t, *J* = 9.3 Hz, CH₂). HRMS ESI: Calculada para C₄₀H₃₄CuN₂O₂P₂ [M-PF₆]⁺ 699.1386; encontrada 699.1397.

[Cu(1,10-fenantrolina-5,6-diona)(PPh₃)₂]PF₆ (74**)**

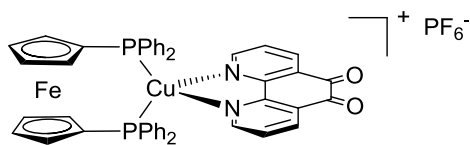


El compuesto **74** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* [Cu(N[^]N)(P[^]P)]PF₆ como un sólido verdoso (65 %). En los espectros de RMN se observa una mezcla compuesta por el complejo **74** y los correspondientes productos de la reacción de desproporción en disolución de dicho complejo, lo que ha impedido la asignación de las señales de RMN. HRMS ESI: Calculada para C₄₈H₃₆CuN₂O₂P₂ [M-PF₆]⁺ 797.1542; encontrada 797.1529.

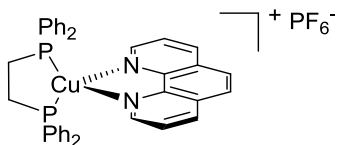
[Cu(1,10-fenantrolina-5,6-diona)(BINAP)]PF₆ (75**)**



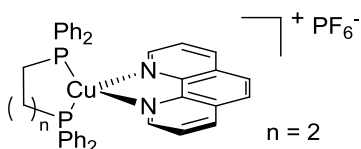
El compuesto **75** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* [Cu(N[^]N)(P[^]P)]PF₆ como un sólido marrón (82 %). ¹H-RMN (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ 9.09 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 8.80 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.06 (dd, *J* = 7.8, 5.1 Hz, 2H), 7.89 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H) 7.77 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H) 7.59-7.19 (m, 20H), 6.97-6.84 (m, 4H), 6.71 (t, *J* = 7.44 Hz, 4H). ¹³C-RMN (75 MHz, (CD₃)₂CO, DEPT-135) δ 177.30 (s, C), 155.49 (s, CH), 151.60 (s, C), 140.38 (t, *J* = 8.9 Hz, C), 138.60 (s, CH), 135.20 (t, *J* = 9.5 Hz, CH), 134.75 (t, *J* = 4.0 Hz, C), 134.34 (s, C), 133.89 (t, *J* = 9.2 Hz, CH), 133.22 (t, *J* = 18.2 Hz, C), 131.93, (t, *J* = 14.3 Hz, C) 131.63 (s, CH), 131.41 (s, C), 130.47 (s, CH), 130.15 (s, CH), 130.12 (t, *J* = 5.2 Hz, CH), 129.93 (t, *J* = 15.9 Hz, C), 129.03 (s, CH), 128.91 (s, CH), 128.57 (t, *J* = 5.0 Hz, CH), 128.28 (s, CH), 128.02 (t, *J* = 4.2 Hz, CH), 127.92 (s, CH), 127.60 (s, CH). HRMS ESI: Calculada para C₅₆H₃₈CuN₂O₂P₂ [M-PF₆]⁺ 895.1699; encontrada 895.1704.

[Cu(1,10-fenantrolina-5,6-diona)(dppf)]PF₆ (76)

El compuesto **76** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos [Cu(N[^]N)(P[^]P)]PF₆* como un sólido marrón (86 %). ¹H-RMN (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ 9.11 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H), 8.68 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.79 (dd, *J* = 7.9, 5.2 Hz, 2H), 7.48-7.27 (m, 20H), 4.68-4.63 (m, 4H), 4.54-4.49 (m, 4H). ¹³C-RMN (75 MHz, (CD₃)₂CO, DEPT-135) δ 177.45 (s, C), 155.60 (s, CH), 151.58 (t, *J* = 2.1 Hz, C), 138.03 (s, CH), 134.11 (t, *J* = 16.5 Hz, CH), 133.96 (t, *J* = 16.5 Hz, C), 131.20 (s, CH), 131.17 (s, C), 129.77 (t, *J* = 4.8 Hz, CH), 128.40 (s, CH), 75.55 (t, *J* = 21.9 Hz, C), 75.45 (t, *J* = 5.6 Hz, CH), 73.74 (t, *J* = 2.8 Hz, CH). HRMS ESI: Calculada para C₄₆H₃₄CuN₂O₂P₂ [M-PF₆]⁺ 827.0735; encontrada 827.0729.

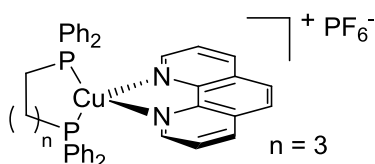
[Cu(1,10-fenantrolina)(dppe)]PF₆ (77)

El compuesto **77** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos [Cu(N[^]N)(P[^]P)]PF₆* como un sólido amarillo (80 %). ¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.76 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H), 8.64 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.15 (s, 2H), 7.89 (dd, *J* = 8.2, 4.8 Hz, 2H), 7.56-7.28 (m, 20H), 2.84-2.62 (m, 4H). ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂, DEPT-135) δ 150.60 (s, CH), 144.37 (t, *J* = 1.8 Hz, C), 138.18 (s, CH), 132.61 (t, *J* = 8.3 Hz, CH), 132.47 (t, *J* = 15.6 Hz, C), 131.05 (s, CH), 130.32 (s, C), 129.67 (t, *J* = 4.9 Hz, CH), 127.82 (s, CH), 125.49 (s, CH), 26.00 (t, *J* = 19.4 Hz, CH₂). HRMS ESI: Calculada para C₃₈H₃₂CuN₂P₂ [M-PF₆]⁺ 641.1331; encontrada 641.1326.

[Cu(1,10-fenantrolina)(dppp)]PF₆ (78)

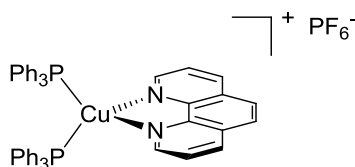
El compuesto **78** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ como un sólido verdoso (78 %). 1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.76 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H), 8.58 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.10 (s, 2H), 7.81 (dd, $J = 8.1, 4.8$ Hz, 2H), 7.47-7.16 (m, 20H), 2.80-2.60 (m, 4H), 2.54-2.21 (m, 2H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ 150.32 (s, CH), 144.03 (m, C), 137.93 (s, CH), 133.78 (t, $J = 16.2$ Hz, C), 132.29 (t, $J = 7.7$ Hz, CH), 130.59 (s, CH), 130.20 (s, C), 129.34 (t, $J = 4.6$ Hz, CH), 127.75 (s, CH), 125.37 (s, CH), 29.11 (t, $J = 8.2$ Hz, CH_2), 20.23 (t, $J = 4.2$ Hz, CH_2). HRMS ESI: Calculada para $C_{39}H_{34}CuN_2P_2 [M-PF_6]^+$ 655.1487; encontrada 655.1490.

$[Cu(1,10\text{-fenantrolina})(dppb)]PF_6$ (79)



El compuesto **79** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ como un sólido amarillo (72 %). En los espectros de RMN se observa una mezcla compuesta por el complejo **79** y los posibles productos de la reacción de desproporción en disolución de dicho complejo y/o la correspondiente especie dinuclear $[Cu_2(phen)_2(dppb)_2]^{2+}$, lo que ha impedido la asignación de las señales de RMN. HRMS ESI: Calculada para $C_{40}H_{36}CuN_2P_2 [M-PF_6]^+$ 655.1487; encontrada 655.1490.

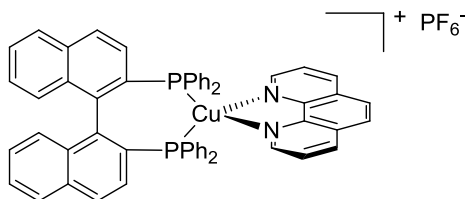
$[Cu(1,10\text{-fenantrolina})(PPh_3)_2]PF_6$ (80)



El compuesto **80** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ como un sólido verde (78 %). 1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.74 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H), 8.52 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.04 (s, 2H), 7.76 (dd, $J = 8.0, 4.7$ Hz, 2H), 7.40-7.30 (m, 6H), 7.24-7.03 (m, 24H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ 150.00 (s, CH), 143.83 (s, C), 137.98 (s, CH), 133.41 (s, CH), 132.36 (m, C), 130.66 (s, CH), 130.15 (s, C)

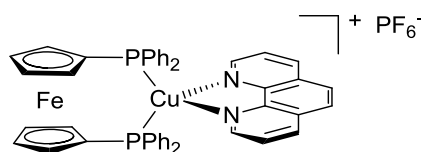
129.21 (s, CH), 127.71 (s, CH), 125.47 (s, CH). HRMS ESI: Calculada para $C_{30}H_{23}CuN_2P$ $[M-PPh_3-PF_6]^+$ 505.0889; encontrada 505.0876.

[Cu(1,10-fenantrolina)(BINAP)]PF₆ (81**)**



El compuesto **81** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ como un sólido amarillo (82 %). 1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.99 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H), 8.72-8.63 (m, 2H), 8.16 (s, 2H), 7.99 (dd, $J = 8.2, 4.8$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.47-7.36 (m, 4H), 7.36-7.23 (m, 6H), 7.22-7.05 (m, 10H), 6.91 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.83 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.66 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ 150.85 (s, CH), 143.96 (t, $J = 11.8$ Hz, C), 139.80 (t, $J = 9.5$ Hz, C), 138.44 (s, CH), 134.45 (t, $J = 9.4$ Hz, CH), 134.20 (t, $J = 3.6$ Hz, C), 133.72 (s, C), 133.20 (t, $J = 9.1$ Hz, CH), 132.74 (t, $J = 17.8$ Hz, C), 131.80 (t, $J = 3.2$ Hz, C), 130.91 (s, CH), 130.39 (s, C), 129.91 (s, CH), 129.89 (s, CH), 129.68 (s, C), 129.50 (t, $J = 3.3$ Hz, CH), 129.37 (t, $J = 5.0$ Hz, CH), 128.50 (s, CH), 127.93 (t, $J = 5.1$ Hz, CH), 127.69 (s, CH), 127.56 (t, $J = 4.3$ Hz, CH), 127.36 (s, CH), 127.06 (s, CH), 125.66 (s, CH). HRMS ESI: Calculada para $C_{56}H_{40}CuN_2P_2$ $[M-PF_6]^+$ 865.1969; encontrada 865.1957.

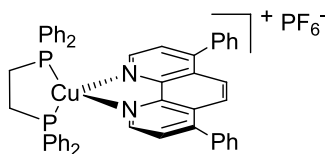
[Cu(1,10-fenantrolina)(dppf)]PF₆ (82**)**



El compuesto **82** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ como un sólido amarillo (79 %). 1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.71 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 8.47 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.99 (s, 2H), 7.84-7.64 (m, 2H), 7.37-6.96 (m, 20H), 4.51-4.43 (m, 4H), 4.36-4.29 (m, 4H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ 150.25 (s, CH), 143.29 (m, C), 137.68 (s, CH), 133.14 (t, $J = 16.6$ Hz, C), 133.02 (t, $J = 8.2$ Hz, CH), 130.41 (s, CH), 129.81 (s, C), 128.90 (t, $J = 4.7$ Hz, CH), 127.55 (s, CH), 125.32 (s,

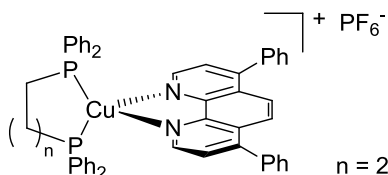
CH), 74.69 (t, $J = 21.0$ Hz, C), 74.62 (t, $J = 5.6$ Hz, CH), 72.92 (m, CH). HRMS ESI: Calculada para $C_{46}H_{36}FeCuN_2P_2 [M-PF_6]^+$ 797.0993; encontrada 797.0999.

[Cu(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppe)]PF₆ (83)

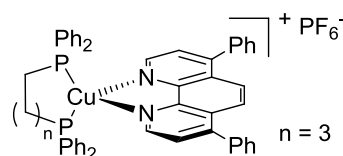


El compuesto **83** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ como un sólido amarillo (71 %). 1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.82 (d, $J = 4.7$ Hz, 2H), 8.16 (s, 2H), 7.83 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 7.70-7.59 (m, 10H), 7.55-7.15 (m, 20H), 2.79 (t, $J = 5.8$ Hz, 4H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ 150.85 (s, C), 150.14 (s, CH), 145.04 (t, $J = 1.9$ Hz, C), 136.65 (s, C), 132.65 (t, $J = 8.3$ Hz, CH), 132.56 (t, $J = 15.1$ Hz, C), 131.04 (s, CH), 130.09 (s, CH), 129.97 (s, CH), 129.70 (t, $J = 4.8$ Hz, CH), 129.49 (s, CH), 128.17 (s, C), 125.72 (s, CH), 125.54 (s, CH), 26.02 (t, $J = 19.2$ Hz, CH_2). HRMS ESI: Calculada para $C_{50}H_{40}CuN_2P_3 [M-PF_6]^+$ 793.1957; encontrada 793.1963.

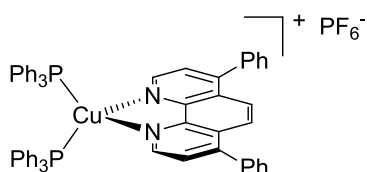
[Cu(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppp)]PF₆ (84)



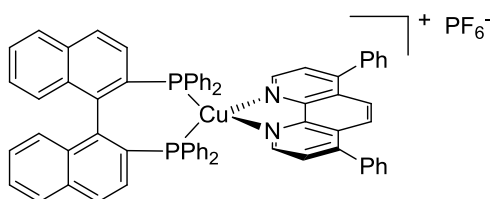
El compuesto **84** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ como un sólido amarillo-verdoso (86 %). 1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.97 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 8.03 (brs, 2H), 7.78 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H), 7.61-7.49 (m, 10H), 7.39-7.10 (m, 20H), 2.85-2.63 (m, 4H), 2.44-2.19 (m, 2H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ 150.62 (s, C), 149.94 (s, CH), 144.72 (m, C), 136.67 (s, C), 133.89 (t, $J = 16.1$ Hz, C), 132.37 (t, $J = 8.0$ Hz, CH), 130.77 (s, CH), 130.05 (s, CH), 129.94 (s, CH), 129.38 (m, 2CH), 128.06 (s, C), 125.61 (s, CH), 125.47 (s, CH), 29.15 (m, CH_2), 20.27 (m, CH_2). HRMS ESI: Calculada para $C_{51}H_{42}CuN_2P_2 [M-PF_6]^+$ 807.2113; encontrada 807.2114.

[Cu(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppb)]PF₆ (85)

El compuesto **85** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* [Cu(N[^]N)(P[^]P)]PF₆ como un sólido amarillo (79 %). En los espectros de RMN se observa una mezcla compuesta por el complejo **85** y los posibles productos de la reacción de desproporción en disolución de dicho complejo y/o la correspondiente especie dinuclear [Cu₂(phen)₂(dppb)₂]²⁺, lo que ha impedido la asignación de las señales de RMN. HRMS ESI: Calculada para C₅₂H₄₄CuN₂P₂ [M-PF₆]⁺ 821.2270; encontrada 821.2250.

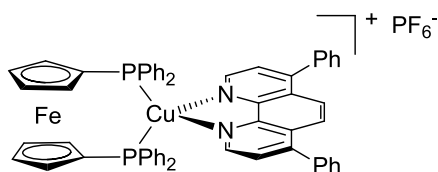
[Cu(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(PPh₃)₂]PF₆ (86)

El compuesto **86** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* [Cu(N[^]N)(P[^]P)]PF₆ como un sólido amarillo (89 %). ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8.80 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 7.98 (s, 2H), 7.71 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 7.64-7.43 (m, 10H), 7.39-7.30 (m, 6H), 7.24-7.08 (m, 24H). ¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂, DEPT-135) δ 150.69 (s, C), 149.58 (s, CH), 144.43 (s, C), 136.54 (s, C), 133.49 (s, CH), 132.45 (m, C), 130.69 (s, CH), 129.98 (s, CH), 129.94 (s, CH), 129.46 (s, CH), 129.24 (s, CH), 127.93 (s, C), 125.67 (s, CH), 125.37 (s, CH). HRMS ESI: Calculada para C₆₀H₄₆CuN₂P₂ [M-PF₆]⁺ 919.2426; encontrada 919.2371.

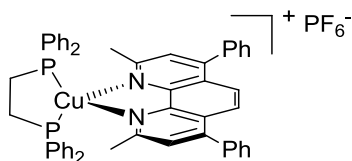
[Cu(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(BINAP)]PF₆ (87)

El compuesto **87** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ como un sólido amarillo (77 %). 1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 9.05 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 8.20 (s, 2H), 7.95 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.67 (s, 10H), 7.55-7.32 (m, 10H), 7.31-7.12 (m, 10H), 6.95 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.92-6.83 (m, 2H), 6.72 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ 151.03 (s, C), 150.42 (s, CH), 144.66 (m, C), 139.81 (t, $J = 9.1$ Hz, C), 136.60 (s, C), 134.53 (t, $J = 9.3$ Hz, CH), 134.22 (t, $J = 3.6$ Hz, C), 133.73 (s, C), 133.25 (t, $J = 8.7$ Hz, CH), 132.86 (t, $J = 18.0$ Hz, C), 131.81 (t, $J = 13.9$ Hz, C), 130.96 (s, CH), 130.09 (s, CH), 129.98 (s, CH), 129.93 (s, CH), 129.72 (s, C), 129.58 (t, $J = 3.6$ Hz, CH), 129.49 (s, CH), 129.43 (t, $J = 5.2$ Hz, CH), 128.52 (s, CH), 128.20 (s, C), 127.96 (t, $J = 5.3$ Hz, CH), 127.70 (s, CH), 127.61 (t, $J = 4.1$ Hz, CH), 127.36 (s, CH), 127.06 (s, CH), 125.91 (s, CH), 125.61 (s, CH). HRMS ESI: Calculada para $C_{68}H_{48}CuN_2P_2 [M-PF_6]^+$ 1017.2583; encontrada 1017.2601.

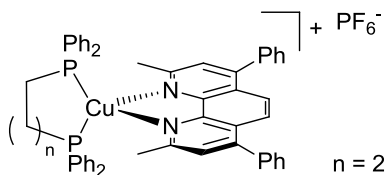
$[Cu(4,7\text{-difenil-1,10-fenantrolina})(dppf)]PF_6$ (88**)**



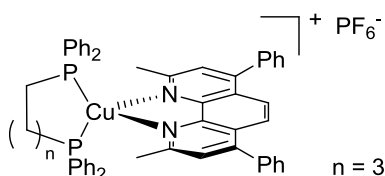
El compuesto **88** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ como un sólido amarillo-verdoso (56 %). 1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.85 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 8.03 (s, 2H), 7.66 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H), 7.65-7.48 (m, 10H), 7.43-7.15 (m, 20H), 4.57-4.50 (m, 4H), 4.45-4.38 (m, 4H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) 150.51 (s, C), 150.00 (s, CH), 144.43 (s, C), 136.62 (s, C), 133.76 (t, $J = 16.0$ Hz, C), 133.42 (t, $J = 8.4$ Hz, CH), 130.64 (s, CH), 130.00 (s, CH), 129.90 (s, CH), 129.44 (s, CH), 129.05 (t, $J = 4.6$ Hz, CH), 127.99 (s, C), 125.60 (s, CH), 125.41 (s, CH), 75.01 (m, CH), 74.76 (t, $J = 21.4$ Hz, C), 73.33 (m, CH). HRMS ESI: Calculada para $C_{58}H_{44}FeCu N_2P_2 [M-PF_6]^+$ 949.1619; encontrada 949.1607.

[Cu(2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppe)]PF₆ (89)

El compuesto **89** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* [Cu(N[^]N)(P[^]P)]PF₆ como un sólido rojo (47 %). En los espectros de RMN se observa una mezcla compuesta por el complejo **89** y los posibles productos de la reacción de desproporción en disolución de dicho complejo, lo que ha impedido la asignación de las señales de RMN. HRMS ESI: Calculada para C₅₂H₄₄CuN₂P₂ [M-PF₆]⁺ 821.2270; encontrada 821.2266.

[Cu(2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppp)]PF₆ (90)

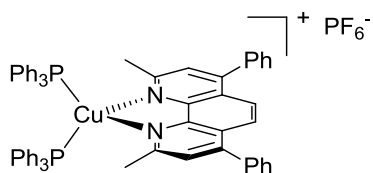
El compuesto **90** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* [Cu(N[^]N)(P[^]P)]PF₆ como un sólido rojo (67 %). En los espectros de RMN se observa una mezcla compuesta por el complejo **90** y los posibles productos de la reacción de desproporción en disolución de dicho complejo, lo que ha impedido la asignación de las señales de RMN. HRMS ESI: Calculada para C₅₃H₄₆CuN₂P₂ [M-PF₆]⁺ 835.2426; encontrada 835.2486.

[Cu(2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppb)]PF₆ (91)

El compuesto **91** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* [Cu(N[^]N)(P[^]P)]PF₆ como un sólido amarillo (57 %). ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 8.05 (s, 2H), 7.70-7.56 (m, 10H), 7.46 (s, 2H), 7.34-7.24 (m, 4H), 7.24-7.12 (m, 16H), 2.82 (brs,

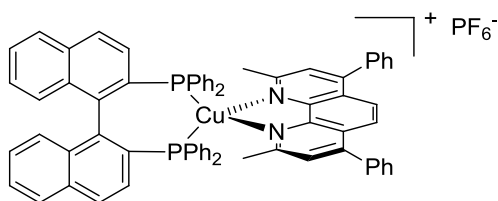
4H), 2.46-2.30 (m, 4H), 2.24 (s, 6H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ 159.03 (s, C), 150.95 (s, C), 144.42, (s, C) 137.10 (s, C), 134.79 (t, $J = 14.8$ Hz, C), 131.60 (t, $J = 7.2$ Hz, CH), 130.29 (s, CH), 129.97 (s, CH), 129.78 (s, CH), 129.42 (s, CH), 129.19 (t, $J = 4.1$ Hz, CH), 126.60 (s, C), 126.02 (s, CH), 124.44 (s, CH), 27.96 (m, CH_3), 24.09 (m, CH_2), 21.54 (m, CH_2). HRMS ESI: Calculada para $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{CuN}_2\text{P}_2$ $[\text{M-PF}_6]^+$ 849.2583; encontrada 849.2594.

[Cu(2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppf)]PF₆ (92)

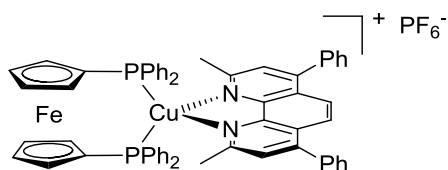


El compuesto **92** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{PF}_6$ como un sólido amarillo (86 %). ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 7.98 (s, 2H), 7.69-7.54 (m, 10H), 7.46-7.35 (m, 8H), 7.31-7.18 (m, 24H), 2.28 (s, 6H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , DEPT-135) δ 159.09 (s, C), 150.95 (s, C), 144.24 (s, C), 136.90 (s, C), 133.72 (s, CH), 133.54 (s, CH), 132.78 (s, C), 132.40 (s, C), 130.74 (s, CH), 129.90 (s, CH), 129.76 (s, CH), 129.39 (s, CH), 129.23 (s, CH), 129.12 (s, CH), 126.43 (s, C), 126.06 (s, CH), 124.31 (s, CH), 27.62 (s, CH_3). HRMS ESI: Calculada para $\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{CuN}_2\text{P}_2$ $[\text{M-PF}_6]^+$ 947.2739; encontrada 947.2717.

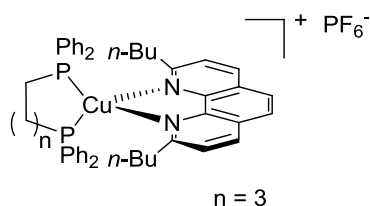
[Cu(2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppf)]PF₆ (93)



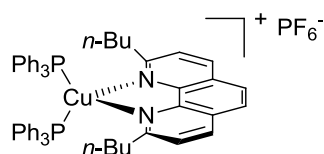
El compuesto **93** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})]\text{PF}_6$ como un sólido naranja (72 %). En los espectros de RMN se observa una mezcla compuesta por el complejo **93** y los posibles productos de la reacción de desproporción en disolución de dicho complejo, lo que ha impedido la asignación de las señales de RMN. HRMS ESI: Calculada para $\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{CuN}_2\text{P}_2$ $[\text{M-PF}_6]^+$ 1045.2896; encontrada 1045.2890.

[Cu(2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina)(dppf)]PF₆ (94)

El compuesto **94** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* [Cu(N[^]N)(P[^]P)]PF₆ como un sólido amarillo (70 %). En los espectros de RMN se observa una mezcla compuesta por el complejo **94** y los posibles productos de la reacción de desproporción en disolución de dicho complejo, lo que ha impedido la asignación de las señales de RMN. HRMS ESI: Calculada para C₆₀H₄₈FeCuN₂P₂ [M-PF₆]⁺ 977.1932; encontrada 977.1933.

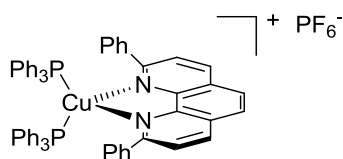
[Cu(2,9-di-*n*-butil-1,10-fenantrolina)(dppb)]PF₆ (95)

El compuesto **95** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* [Cu(N[^]N)(P[^]P)]PF₆ como un sólido amarillo (73 %). En los espectros de RMN se observa una mezcla compuesta por el complejo **95** y los posibles productos de la reacción de desproporción en disolución de dicho complejo y/o la correspondiente especie dinuclear [Cu₂(phen)₂(dppb)₂]²⁺, lo que ha impedido la asignación de las señales de RMN. HRMS ESI: Calculada para C₄₈H₅₂CuN₂P₂ [M-PF₆]⁺ 781.2896; encontrada 781.2899. Calculada para C₄₀H₄₈CuN₄ [[Cu(N[^]N)₂]-PF₆]⁺ 647.3169; encontrada 647.3186.

[Cu(2,9-di-*n*-butil-1,10-fenantrolina)(PPh₃)₂](PF₆) (96)

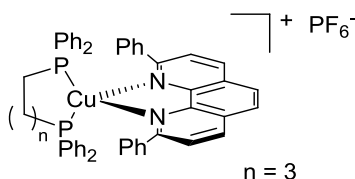
El compuesto **96** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ como un sólido amarillo (55 %). En los espectros de RMN se observa una mezcla compuesta por el complejo **96** y los posibles productos de la reacción de desproporción en disolución de dicho complejo, lo que ha impedido la asignación de las señales de RMN. HRMS ESI: Calculada para $C_{40}H_{48}CuN_4$ $[[Cu(N^{\wedge}N)_2]-PF_6]^+$ 647.3169; encontrada 647.3160.

$[Cu(2,9\text{-di-fenil-1,10-fenantrolina})(dppb)]PF_6$ (97**)**



El compuesto **97** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ como un sólido amarillo (59 %). En los espectros de RMN se observa una mezcla compuesta por el complejo **97** y los posibles productos de la reacción de desproporción en disolución de dicho complejo, lo que ha impedido la asignación de las señales de RMN. HRMS ESI: Calculada para $C_{48}H_{32}CuN_4$ $[[Cu(N^{\wedge}N)_2]-PF_6]^+$ 727.1917; encontrada 727.1918.

$[Cu(2,9\text{-di-fenil-1,10-fenantrolina})(PPh_3)_2]PF_6$ (98**)**



El compuesto **98** se obtuvo siguiendo el *procedimiento general de síntesis de complejos* $[Cu(N^{\wedge}N)(P^{\wedge}P)]PF_6$ como un sólido amarillo (67 %). 1H -RMN (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.50 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.03 (s, 2H), 7.89 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.48-7.31 (m, 4H), 7.30-7.06 (m, 20H), 6.81 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.55 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H). HRMS ESI: Calculada para $C_{48}H_{32}CuN_4$ $[[Cu(N^{\wedge}N)_2]-PF_6]^+$ 727.1917; encontrada 727.1917. MS ESI m/z : 821.22 $[M-PF_6]^+$ (1 %); 915.26 $[Cu(P^{\wedge}P)_2]-PF_6]^+$ (4 %).

ANEXO:

Espectros adicionales

Índice de contenidos

CAPÍTULO I: Complejos multimetálicos luminiscentes de Pt(II), Au(III) e Ir(III)	319
1. Complejos dinucleares de Pt(II) con ligandos tridentados ciclometalados anclados sobre derivados rígidos de naftaleno y antraceno	319
1,5-[(C [^] N [^] N)PtC≡C] ₂ C ₁₄ H ₈ (14a)	319
1,5-[(^t BuC [^] N [^] N)PtC≡C] ₂ C ₁₄ H ₈ (14b)	319
1,5-[(C [^] N [^] N)PtC≡C] ₂ C ₁₀ H ₆ (22a)	320
1,5-[(^t BuC [^] N [^] N)PtC≡C] ₂ C ₁₀ H ₆ (22b)	320
2. Complejos mono- y dinucleares de Pt(II) y Au(III) con ligandos tridentados ciclometalados anclados sobre derivados rígidos de 4,5-dietinilxanteno	321
[(ⁿ BuC [^] N [^] N)PtC≡C]C ₂₅ H ₂₉ O (31)	321
[(ⁿ BuC [^] N [^] N)PtC≡C] ₂ C ₂₃ H ₂₈ O (32)	321
[(ⁿ BuC [^] N [^] C ⁿ Bu)AuC≡C]C ₂₅ H ₂₉ O (33)	322
[(ⁿ BuC [^] N [^] C ⁿ Bu)AuC≡C] ₂ C ₂₃ H ₂₈ O (34)	322
3. Complejo trimetálico de Pt(II), Au(III) e Ir(III) con ligandos ciclometalados y ligandos alquinilo como conectores	323
[(ⁿ BuC [^] N [^] C ⁿ Bu)AuC≡C]C ₂₈ H ₄₅ Si ₂ (48)	323
[(C [^] N) ₂ Ir(acac)C ₆ H ₄ C≡C]C ₆ H ₅ (55)	323
[(ⁿ BuC [^] N [^] C ⁿ Bu)AuC≡C] ₂ C ₃₈ H ₄₈ Si ₂ (62)	324
[(ⁿ BuC [^] N [^] C ⁿ Bu)AuC≡C] ₂ [(C [^] N) ₂ Ir(acac)C ₆ H ₄ C≡C]C ₆ H ₃ (64)	324
[(ⁿ BuC [^] N [^] C ⁿ Bu)AuC≡C] ₂ C ₁₇ H ₂₄ Si (68)	325
CAPÍTULO II: Complejos luminiscentes de Cu(I)	325
Espectros de absorción de los complejos 71-88	325
Espectros de emisión de los complejos 73, 75, 77-79, 80, 81, 84-87, 89-93, 95 y 96	327

CAPÍTULO I: Complejos multimetálicos luminiscentes de Pt(II), Au(III) e Ir(III)

1. Complejos dinucleares de Pt(II) con ligandos tridentados ciclometalados anclados sobre derivados rígidos de naftaleno y antraceno

1,5-[(C^{^N^N})PtC≡C]₂C₁₄H₈ (**14a**)

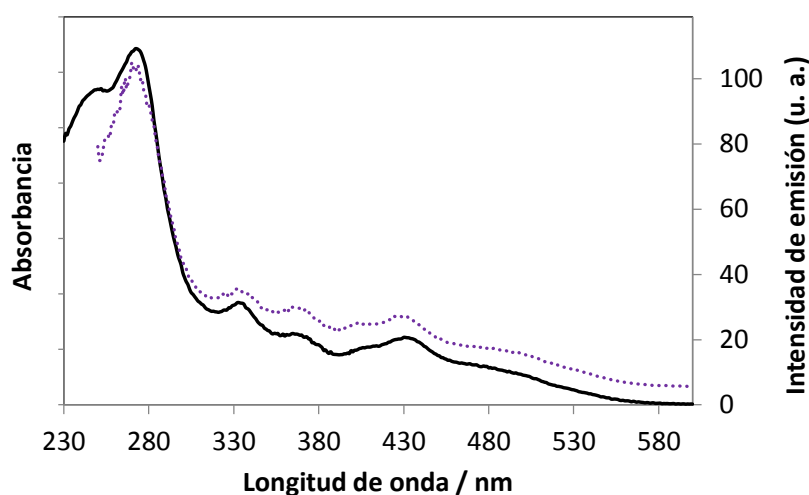


Figura 119. Espectros de absorción (negro) y excitación (morado discontinuo) del compuesto **14a** en CH₂Cl₂ a 298 K.

1,5-[(^tBuC^{^N^N})PtC≡C]₂C₁₄H₈ (**14b**)

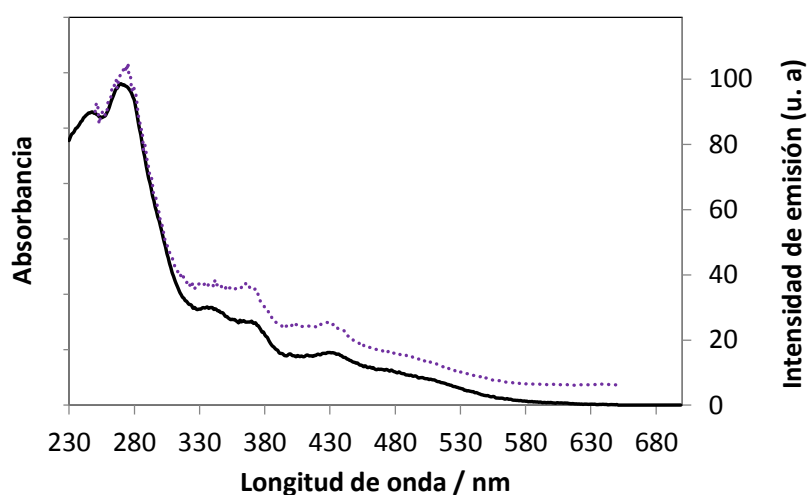


Figura 120. Espectros de absorción (negro) y excitación (morado discontinuo) del compuesto **14b** en CH₂Cl₂ a 298 K.

1,5-[(C^{^N^N})PtC≡C]₂C₁₀H₆ (**22a**)

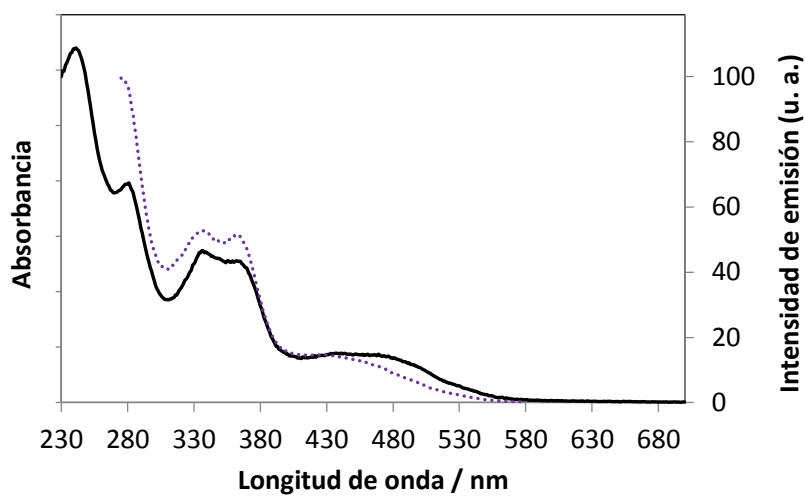


Figura 121. Espectros de absorción (negro) y excitación (morado discontinuo) del compuesto **22a** en CH₂Cl₂ a 298 K.

1,5-[(^tBuC^{^N^N})PtC≡C]₂C₁₀H₆ (**22b**)

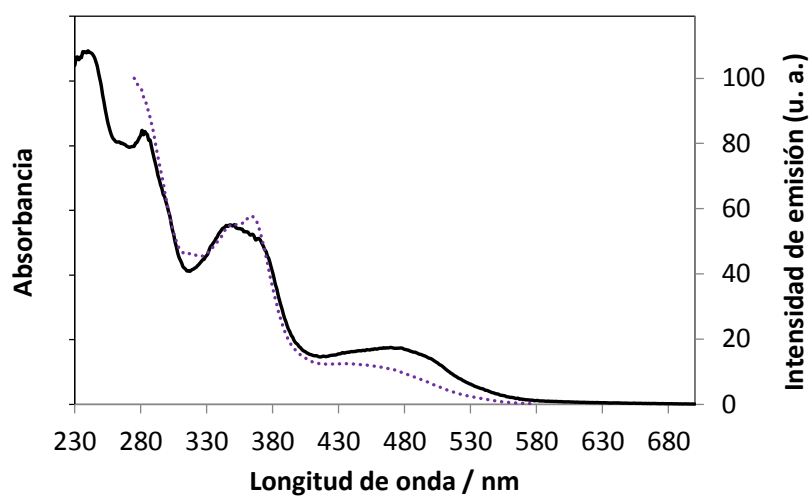


Figura 122. Espectros de absorción (negro) y excitación (morado discontinuo) del compuesto **22b** en CH₂Cl₂ a 298 K.

2. Complejos mono- y dinucleares de Pt(II) y Au(III) con ligandos tridentados ciclometalados anclados sobre derivados rígidos de 4,5-dietinilxanteno

$[(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{PtC}\equiv\text{C}]\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}$ (**31**)

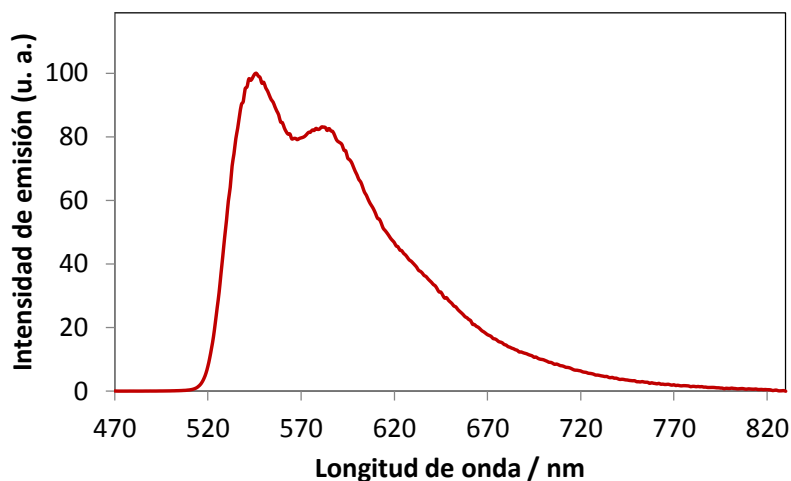


Figura 123. Espectro de emisión del complejo **31** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

$[(^n\text{BuC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{PtC}\equiv\text{C}]_2\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}$ (**32**)

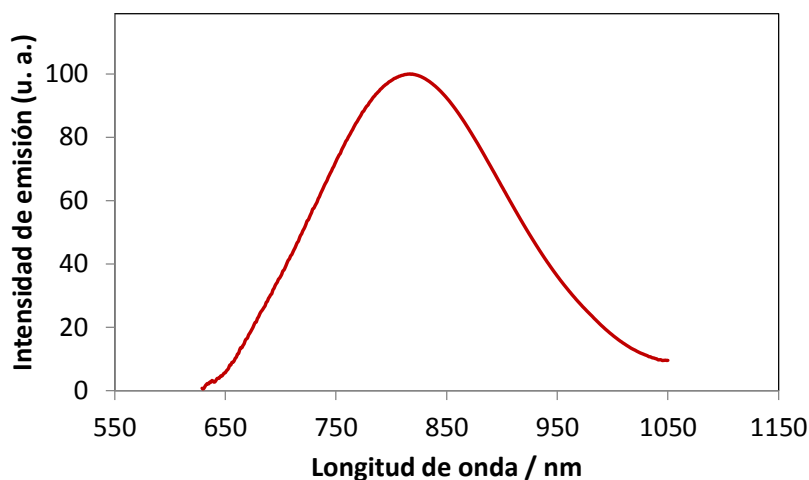


Figura 124. Espectro de emisión del complejo **32** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

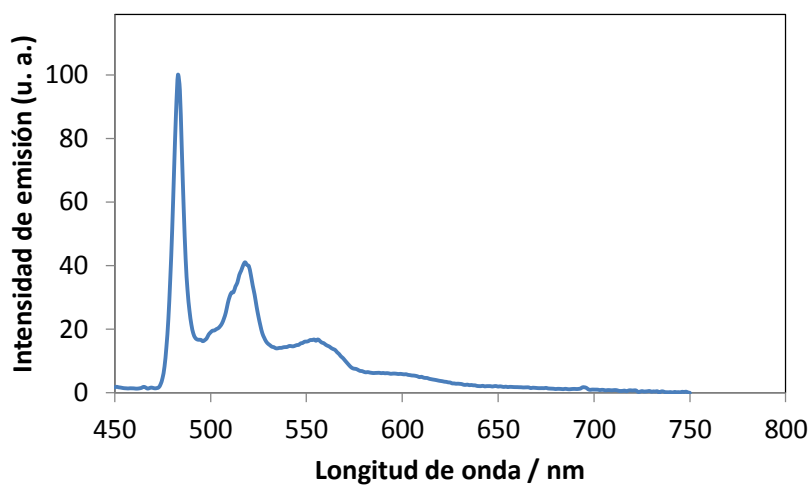


Figura 125. Espectro de emisión del complejo **33** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

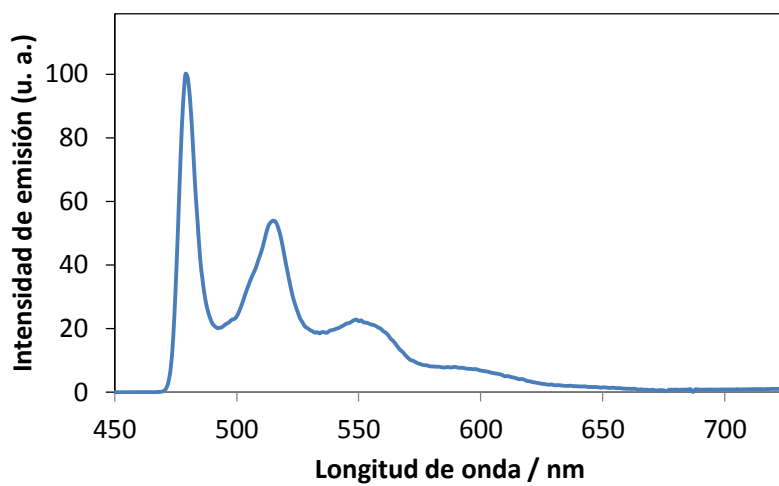


Figura 126. Espectro de emisión del complejo **34** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

3. Complejo trimetálico de Pt(II), Au(III) e Ir(III) con ligandos ciclometalados y ligandos alquínilo como conectores

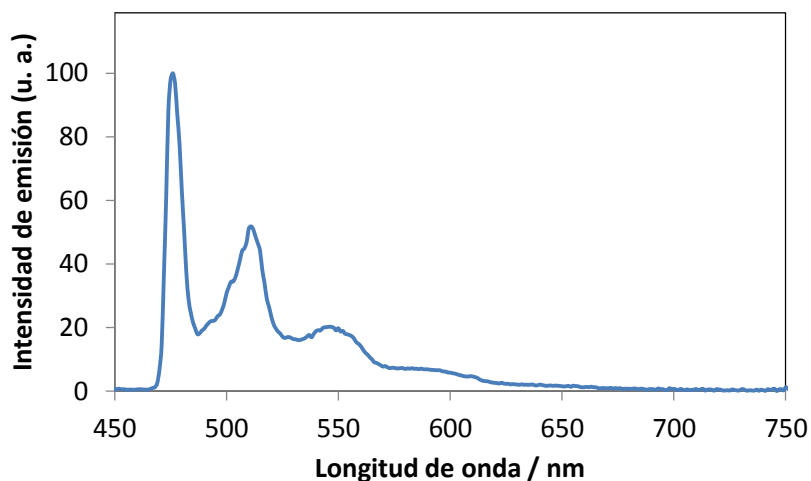


Figura 127. Espectro de emisión del complejo **48** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

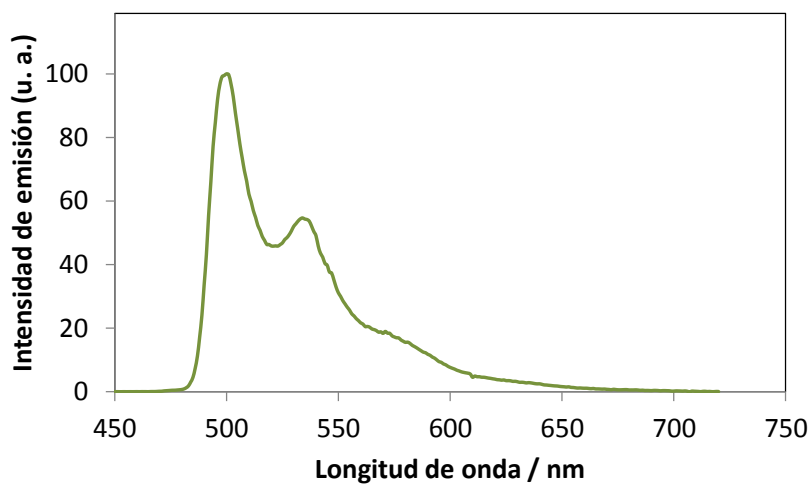
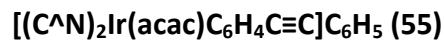


Figura 128. Espectro de emisión del complejo **55** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

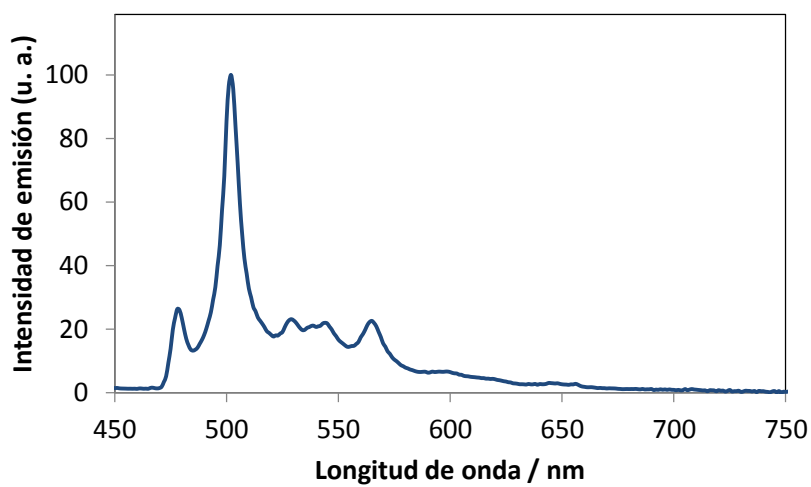


Figura 129. Espectro de emisión del complejo **62** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

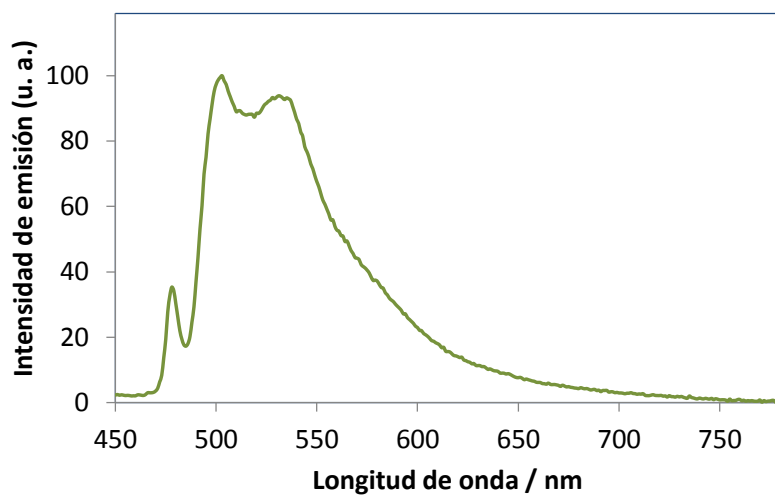


Figura 130. Espectro de emisión del complejo **64** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

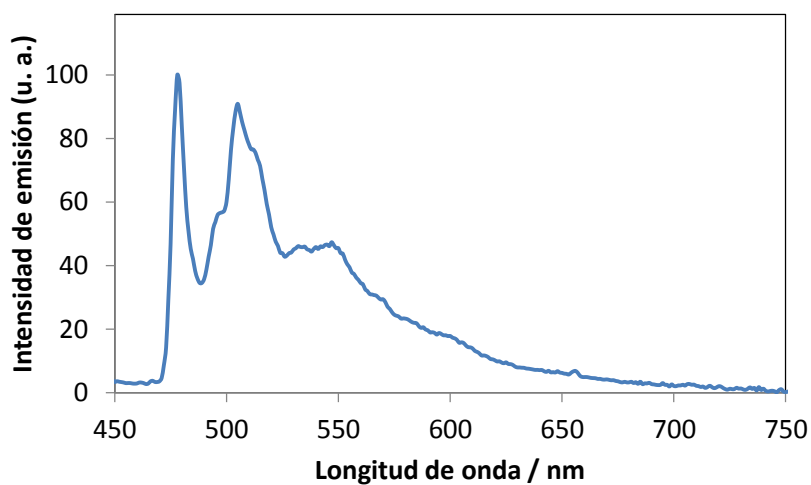


Figura 131. Espectro de emisión del complejo **68** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

CAPÍTULO II: Complejos luminiscentes de Cu(I)

Espectros de absorción de los complejos 71-88

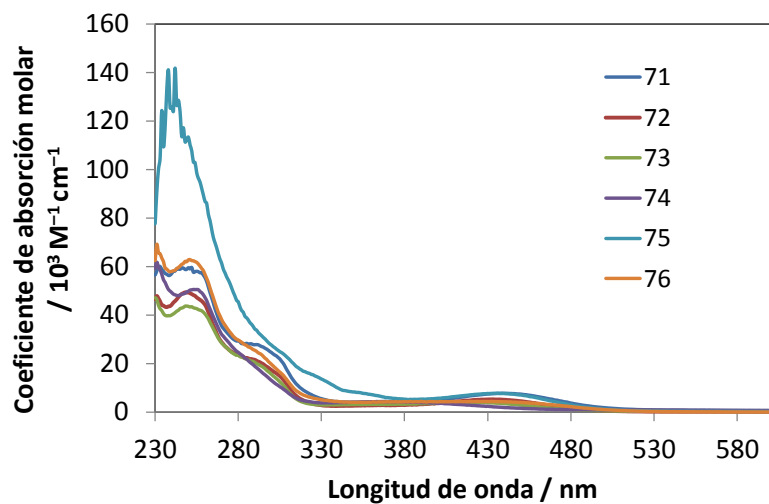


Figura 132. Espectros de absorción de los complejos **71-76**.

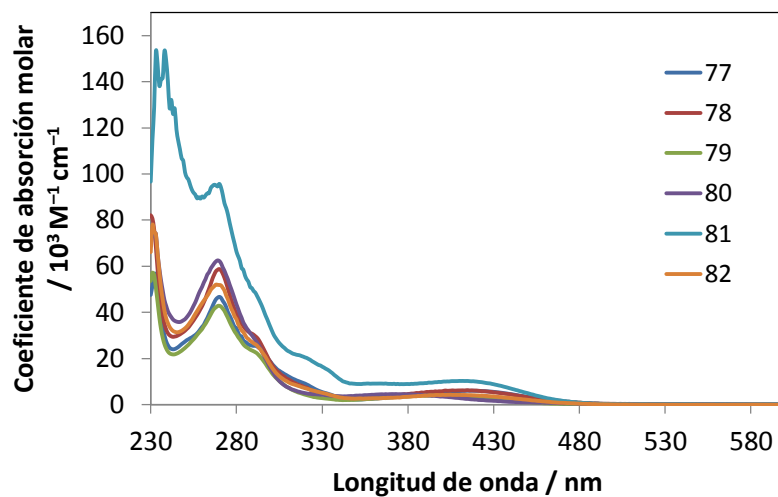


Figura 133. Espectros de absorción de los complejos 77-82.

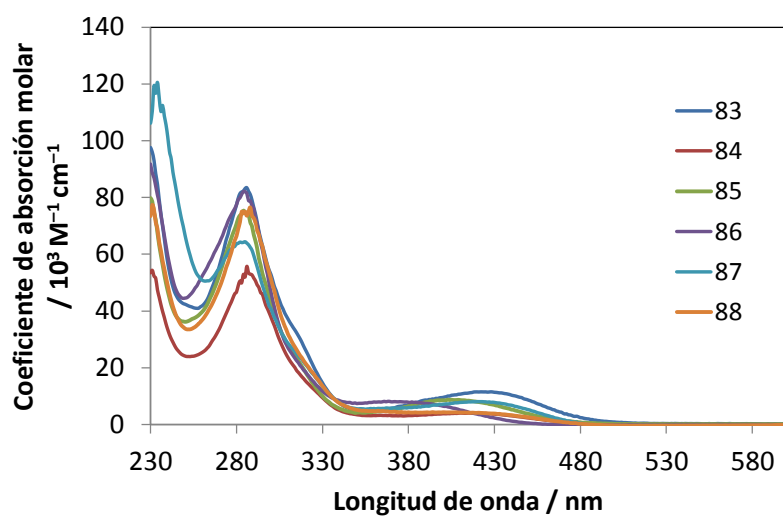


Figura 134. Espectros de absorción de los complejos 83-88.

Espectros de emisión de los complejos 73, 75, 77-79, 80, 81, 84-87, 89-93, 95 y 96

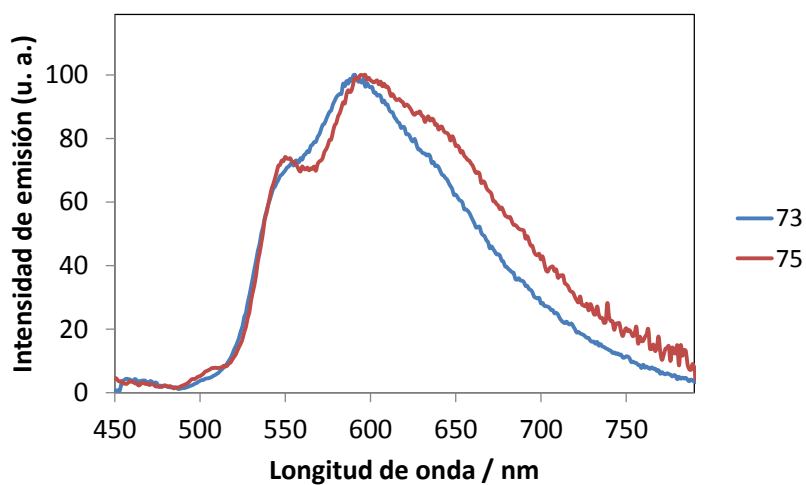


Figura 135. Espectros de emisión de los complejos **73** y **75** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

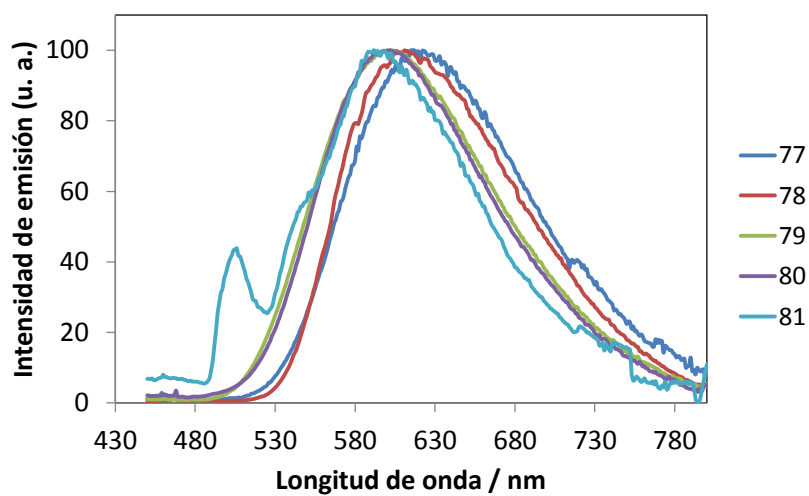


Figura 136. Espectros de emisión de los complejos **77-81** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

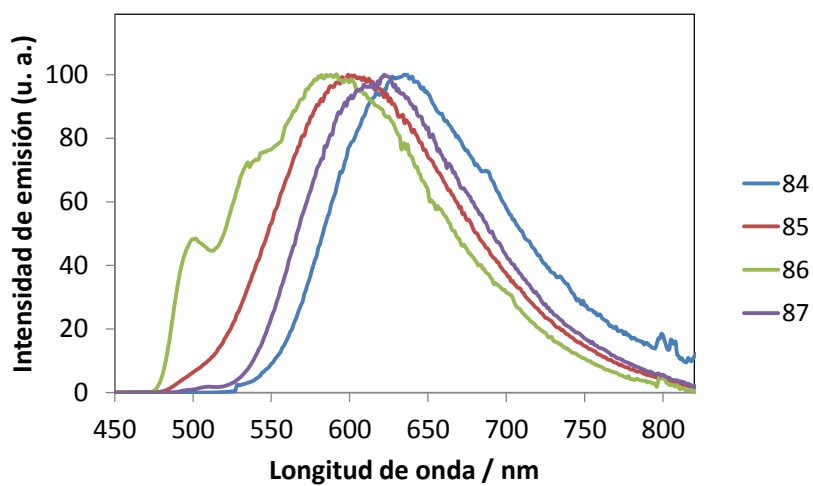


Figura 137. Espectros de emisión de los complejos **84-87** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

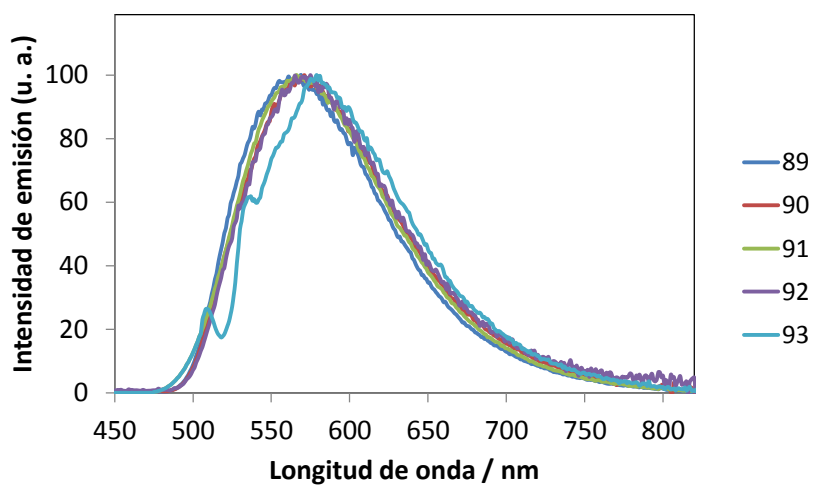


Figura 138. Espectros de emisión de los complejos **89-93** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

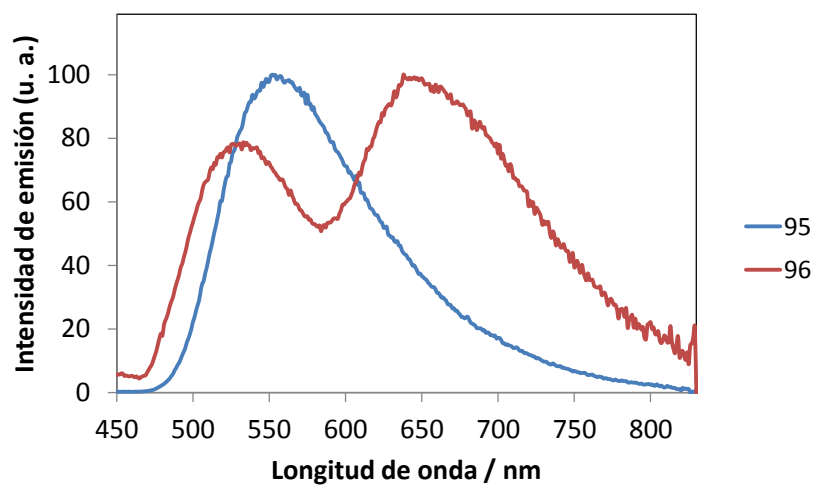


Figura 139. Espectros de emisión de los complejos **95** y **96** a 77 K (en éter etílico/isopentano/etanol, 2:1:1 v/v).

